




UC-NRLF
B 3 849 973

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

BULLETIN

MENSUEL

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE PARIS

COMPRENANT

LE COMPTE RENDU DES TRAVAUX DE LA SOCIÉTÉ

ET

L'ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

Publiés en France et à l'Étranger

PAR MM.

CH. BARRESWIL, J. BOUIS, CH. FRIEDEL, E. KOPP, F. LE BLANC, A. SCHEURER-KESTNER ET AD. WURTZ

AVEC LA COLLABORATION DE MM.

DE CLERMONT, DEHÉRAIN, C. G. FOSTER, A. GIRARD, A. LIEBEN, A. RICHE, A. ROSING, THOYOT, A. VÉE et E. WILLM

NOUVELLE SÉRIE
TOME QUATRIÈME

LIBRAIRIE DE L. HACHETTE ET CIE

à Paris, 77, boulevard Saint-Germain

LONDRES, 18, KING WILLIAM STREET, STRAND

LEIPZIG, 15, POST STRASSE

1865

SEPTIÈME ANNÉE

PARIS. — IMPRIMERIE PILLET FILS AINÉ
5, RUE DES GRANDS-AUGUSTINS

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE PARIS



EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 9 JUIN 1865.

Présidence de M. Friedel.

Baumert est nommé membre non résident à Bonn.

Melsens adresse, de Bruxelles, un mémoire imprimé sur l'emploi iodure de potassium dans le traitement des affections mercurielles turnines.

le professeur J. Campani adresse un mémoire imprimé sur les potables et sur les eaux médicinales de la province de Sienne :ane).

même auteur adresse une note imprimée sur un cas d'explosion tanée de l'acide cyanhydrique aqueux.

G. Delvaux adresse une note relative à l'action de l'acide chro- ıe sur l'aniline. Cette note est accompagnée de deux échantillons ssus de laine teints en rouge.

note de M. Delvaux, adressée le 19 mai, n'a pu être présentée le ai, la séance ordinaire s'étant trouvée transformée en séance ex- 'dinaire et publique.

M. WILLM fait hommage à la Société de sa thèse pour le doctorat ès sciences, et qui traite de ses recherches sur le thallium et ses composés.

M. DEHÉRAIN fait remarquer que ce travail confirme les opinions qu'il a émises sur la constitution de divers chlorures, notamment des chlorures de bismuth.

M. JUNGFLEISCH communique le résultat de ses recherches relatives à l'action du thymol sodé sur l'éther iodhydrique.

M. TERREIL annonce qu'il a obtenu artificiellement, par la voie sèche, la seconde forme cristalline du sesquioxyde d'antimoine.

Plusieurs membres font remarquer que M. DEBRAY avait déjà publié le même résultat (1).

M. TERREIL indique que les cristaux blancs que l'on rencontre dans le kermès ne sont pas du sesquioxyde d'antimoine cristallisé, mais bien un antimonite de soude dont la formule probable serait :

$$Sb^2O^3,NaO, 4\ HO.$$

M. TERREIL émet quelques doutes sur la pureté du bioxyde de baryum, qui fournit par l'acide sulfurique un dégagement d'oxygène odorant. Lorsqu'on traite le bioxyde de baryum par l'hydrate de potasse cristallisé à la température de sa fusion, l'oxygène qui se dégage n'est pas odorant.

M. BOUIS fait observer que M. HOUZEAU a pris toutes les précautions nécessaires pour opérer avec du bioxyde de baryum pur; pour sa réaction, il recommande de refroidir l'acide sulfurique. M. TERREIL, opérant à la température de la fusion de l'hydrate de potasse, ne saurait obtenir d'oxygène ozoné qui serait détruit à cette température.

M. FRIEDEL décrit des cristaux d'arséniate de zinc et d'arséniate de cuivre dont l'isomorphisme est démontré par ses déterminations cristallographiques.

SÉANCE DU 23 JUIN 1865.

Présidence de M. Friedel.

M. LAGET, pharmacien à l'hôpital des cliniques de la Faculté de médecine, est nommé membre résident.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. II, p. 9 (1864).

M. Schützenberger communique les résultats de ses recherches sur la catéchine, principe extrait du cachou.

M. P. Depouilly, tant en son nom qu'en celui de M. E. Depouilly, indique le procédé qui leur a le mieux réussi pour la préparation de l'acide chloroxynaphtalique. Les auteurs présentent de très-beaux échantillons de divers chloroxynaphtalates colorés en jaune, en grenat et en rouge. L'acide chloroxynaphtalique en dissolution aqueuse peut teindre la laine en rouge; associé à d'autres matières colorantes, il donne des nuances variées; à l'aide des chloroxynaphtalates, on peut obtenir différentes couleurs.

Sur l'invitation de M. Lauth, qui désirerait connaître les travaux d'un membre de la Société, relatifs à l'alizarine et à la purpurine, et le lien qui pourrait exister entre ces substances et l'acide chloroxynaphtalique, M. Schützenberger, actuellement à Paris, présente le résumé de ses travaux sur ces matières colorantes, d'après les mémoires qu'il a récemment publiés dans le *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*.

M. Lauth demande à M. Schützenberger si, d'après lui, l'alizarine doit être considérée comme la base de la teinture en *rouge turc*. M. Schützenberger répond affirmativement.

M. Lauth indique la réaction de la benzine pure sur le sodium; il y a dégagement d'hydrogène et formation d'une substance solide qui est probablement du phénylure de sodium, mais que l'auteur n'a pu jusqu'ici purifier et séparer du sodium en excès que cette substance encroûte.

M. Friedel continue l'exposé de recherches relatives au silicium-éthyle qui lui sont communes avec M. Crafts. Il décrit le silicium-éthyle monochloré obtenu à l'état de pureté par la réaction du chlore sec sur le silicium-éthyle et la réaction de l'acétate de potasse en dissolution alcoolique sur ce composé; il y a double décomposition, formation de chlorure de potassium et d'un composé acétique bouillant à 210°. L'ensemble des travaux des auteurs tend à confirmer leur opinion sur l'analogie qui existe entre le rôle chimique du carbone et celui du silicium.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Action de l'acide chromique sur l'aniline, par M. Georges DELVA

Lorsqu'on fait un mélange de deux parties d'aniline, d'une pa d'acide chromique et de 18 à 20 parties d'eau (on ajoute l'aniline à dissolution d'acide chromiqûe), au bout de peu de temps il se for un précipité brun foncé. On laisse digérer deux ou trois jours; filtre, on traite le précipité, séché à l'air libre ou encore humide, p l'eau bouillante, et on obtient une dissolution qui teint la soie et laine en rouge légèrement violacé. En ajoutant à la liqueur refroid de l'ammoniaque ou du carbonate de soude, on a, après avoir filtr une dissolution qui teint la laine et la soie en rouge tirant un peu s le jaune, d'un éclat moindre que celui de la fuchsine, mais sa nuance violette.

La partie insoluble dans l'eau paraît renfermer le violet Perkins.

Cette réaction de l'acide chromique sur l'aniline s'opère quelles qu soient les proportions suivant lesquelles on mélange ces deux corps Mais les proportions employées plus haut, correspondant à enviro 1 équivalent d'aniline pour 1 équivalent d'acide chromique, ont donn jusqu'à présent les meilleurs résultats.

On peut chauffer; dans ce cas la durée de l'opération est plus courte; mais le rouge est plus difficile à purifier.

La propriété de cette matière colorante d'être soluble dans l'ammoniaque et le carbonate de soude, sans décoloration, me fait présumer qu'elle est différente des sels de rosaniline. Plusieurs caractères viennent à l'appui de cette opinion. *Elle est soluble dans la benzine du commerce.* L'acide chlorhydrique concentré la dissout en prenant une teinte verte; la coloration rouge reparaît par l'addition de l'eau. Elle est soluble dans l'acide chlorhydrique étendu; la solution conserve sa teinte rouge.

J'ai employé l'aniline et l'acide chromique du commerce. Mon intention est de continuer mes recherches à ce sujet.

La première idée de ce travail m'a été suggérée par l'examen du brevet de MM. Roquencourt et Dorot, en date du 1er octobre 1858, dans lequel les auteurs déclarent prendre un brevet pour l'emploi de matières colorantes propres à la fabrication des fleurs artificielles, au moyen des réactions produites sur l'aniline par les corps oxydants, en général, et en particulier par l'acide chromique.

Note sur la catéchine, matière colorante du cachou,
par MM. P. SCHÜTZENBERGER et Alb. RACK.

:e travail a déjà été publié dans les *Bulletins de la Société indus-lle de Mulhouse;* mais comme il n'en a été fait mention dans au-ıe publication périodique, je crois devoir le présenter à la Société mique, afin de le faire mieux connaître, et d'éviter ce qui m'est déjà ivé à propos de mes recherches sur la garance, reproduites en par-un an après, par un autre chimiste qui, évidemment, n'avait pas connaissance de ces expériences. J'ai entrepris ce travail avec le cours d'un de mes élèves, M. A. RACK, dans le but de fixer la com-ition de la catéchine. Ce dernier point, malgré les analyses faites érieurement, me semblait réclamer de nouvelles déterminations. .dis que je m'occupais de cette question, il parut un mémoire de . Kraut et Van Delden (1), sur le même sujet. Nos résultats s'accor-t avec ceux de ces chimistes, par les points de contact de nos tra-x; mais comme nous avons obtenu des dérivés nouveaux, dont ne lent pas les auteurs cités, nous n'en exposerons pas moins nos expé-ıces. La catéchine a été obtenue pure, cristallisée et blanche en tant le cachou jaune de Bombay par l'eau froide, pour enlever ide cachoutannique. Le résidu, dissous dans l'eau bouillante, a né, après filtration et refroidissement, une cristallisation de caté-ıe jaune, qui, filtrée, lavée et exprimée, a été redissoute dans l'eau illante. Le liquide a été précipité par l'acétate de plomb, en ayant ı de séparer les premières parties du précipité qui entraînent pres-tout le principe brun. Le catéchinate de plomb, mis en suspension s l'eau, est décomposé par l'hydrogène sulfuré; on porte à l'ébul-ın et on filtre. La catéchine cristallise très-blanche sous la forme de tes aiguilles fusibles à 217°.

e produit, soumis à l'analyse, après dessiccation à 140°, a donné nombres suivants :

Matière	0,3151	Eau	0,148	Acide carb.	0,7105
»	0,421	»	0,187	»	0,9475

'où :

	I.	II.
Carbone	61,49	61,38
Hydrogène	5,21	4,93
Oxygène	33,10	33,69

) Voir l'extrait de ce mémoire allemand dans le *Bulletin de la Société chimi-* nouvelle série, t. I, p. 200 (1864).

Ces nombres s'accordent sensiblement avec ceux de M. Neubauer, de M. Zwenger et de MM. Van Delden et Kraut.

Trois formules peuvent s'en déduire avec des probabilités presque égales, savoir :

				Formule de MM. Kraut et Van Delden.					
(1) $C^{10}H^{10}O^4$				$C^{12}H^{12}O^5$			$C^{22}H^{22}O^9$		
C^{10}	120	61,85	C^{12}	144	61,02	C^{22}	264	61,39
H^{10}	10	5,15	H^{12}	12	5,08	H^{22}	22	5,11
O^4	64	33,00	O^5	80	33,90	O^9	144	33,50
	194	100,00		236	100,00		430	100,00

Comme on le voit, les analyses suffisamment multipliées ne sont pas de nature à décider la question. Nous avons cherché à y arriver par l'étude des dérivés.

Dérivés benzoïques.—Par l'action du chlorure de benzoïle sur la caté-chine, on obtient des produits de substitution benzoïque; mais il est difficile de les obtenir dans un état de parfaite pureté et, par consé-quent, de s'en servir comme d'un moyen de contrôle.

La catéchine, chauffée pendant quelques heures à 190° avec du chlorure de benzoïle, se transforme en une masse brune; en même temps il se dégage de l'acide chlorhydrique. Après distillation de la plus grande partie de l'excès de chlorure de benzoïle, le résidu a été traité par l'eau bouillante, renouvelée jusqu'à complète élimination de l'acide benzoïque. La masse brune se compose de deux corps, dont l'un est soluble dans l'alcool et se précipite par l'eau sous forme de flocons bruns, et dont l'autre est complétement insoluble dans l'alcool.

La matière brune, soluble dans l'alcool, bien lavée et séchée à 140°, a donné les résultats suivants :

I. Matière	0,373	Eau	0,140	Acide carb.	0,931
II. »	0,384	»	0,138	»	0,959
III. »	0,3245	»	0,131	»	»

D'où :

	I.	II.	III.
Carbone	68,07	68,13	»
Hydrogène	4,36	3,99	4,48
Oxygène	27,57	27,88	»

En admettant la substitution du benzoïle à l'hydrogène, on aurait, d'après la formule adoptée :

(1) C = 12; H = 1; O = 16.

I.			II.			III.		
$C^{16}H^{9}(C^{7}H^{5}O)O^{4}$			$C^{13}H^{11}(C^{7}H^{5}O)O^{5}$			$C^{32}H^{20}(C^{7}H^{5}O)^{2}O^{9}$		
	204	66,45	C^{19}	228	67,05	C^{46}	432	67,71
	14	4,69	H^{16}	16	4,70	H^{30}	30	4,70
	80	26,86	O^{6}	96	28,25	O^{11}	176	27,59
	298	100,00		340	100,00		638	100,00

Le composé brun insoluble dans l'alcool, desséché à 140°, a donné :

Matière	0,349	Eau	0,118	Acide carb.	0,929
»	0,395	»	0,137	»	1,029

D'où :

	I.	II.
Carbone	72,59	71,04
Hydrogène	3,75	3,85
Oxygène	23,66	25,11

Il paraît représenter le dérivé benzoïque de la catéchine déshydratée catéchurétine de MM. Kraut et Van Delden, correspondant à l'une des trois formules :

$C^{16}H^{7}(C^{7}H^{5}O)O^{3}$.			$C^{13}H^{9}(C^{7}H^{5}O)O^{4}$.			$C^{32}H^{16}(C^{7}H^{5}O)^{2}O^{7}$.		
	204	72,85	C^{19}	228	70,80	C^{36}	432	71,76
	12	4,28	H^{14}	14	4,34	H^{26}	26	4,31
	64	22,87	O^{5}	80	24,86	O^{9}	144	23,93
	280	100,00		322	100,00		602	100,00

On voit que la concordance de ces nombres n'est pas assez grande pour qu'ils puissent nous fixer sur la véritable formule à adopter, bien qu'ils soient suffisants pour renseigner sur le sens de la réaction.

Dérivé par réduction. — La catéchine, chauffée à 100° avec de l'eau et de l'iodure de phosphore (PhI^{3}), commence par se dissoudre entièrement en donnant un liquide limpide, mais au bout de peu de temps, il se précipite, à la même température, une substance jaunâtre, d'abord molle, qui, après que la réaction est terminée, se présente sous la forme d'une masse jaune élastique, à texture grenue, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et l'acide acétique cristallisable. Ce dernier la gonfle beaucoup mais sans la liquéfier. Ce produit représente la totalité de la catéchine employée ; il ne reste, en effet, aucune matière organique en dissolution dans le bain acide. Après un lavage complet à l'eau bouillante et à l'alcool et une dessiccation à 140°, la matière a donné à l'analyse les résultats suivants :

Matière	0,355	Eau	0,1595	Acide carb.	0,8313
»	0,7095	»	0,326	»	1,6625

D'où :

	I.	II.
Carbone	63,86	63,90
Hydrogène	4,99	5,09
Oxygène	31,15	31,01

D'après ces résultats, la catéchine a été désoxydée. On a :

I.

$$2\,(C^{10}H^{10}O^4) - O = C^{20}H^{20}O^7$$

C^{20}	240	64,51
H^{20}	20	5,38
O^7	112	30,11
	372	100,00

II.

$$2\,(C^{12}H^{12}O^5) - O = C^{24}H^{24}O^9$$

C^{24}	288	63,15
H^{24}	24	5,26
O^9	144	31,59
	456	100,00

III.

$$C^{22}H^{22}O^9 - O = C^{22}H^{22}O^8$$

C^{22}	264	63,67
H^{22}	22	5,31
O^8	128	31,02
	414	100,00

La dernière formule concorde le mieux avec les résultats de l'ana-lyse.

Dérivés par l'oxydation. — En dissolvant à chaud la catéchine dans l'acide acétique anhydre de Gerhardt, et en ajoutant du bioxyde de baryum en poudre, la substance est modifiée, car l'eau précipite une matière blanche, complétement insoluble dans l'eau bouillante. On peut la purifier en la dissolvant plusieurs fois dans l'acide acétique cristallisable et en précipitant de nouveau par l'eau. On arrive ainsi à éliminer toute la baryte, et à obtenir un corps parfaitement blanc et ne laissant plus de cendres. Il est fusible à quelques degrés au-dessus de 100°. Desséché à 140°, il a donné à l'analyse les nombres suivants :

I. Matière	0,278	Eau	0,1195	Acide carb.	0,594[illegible]
II. »	0,384	»	0,165	»	0,815[illegible]

	I.	II.
Carbone	58,32	57,87
Hydrogène	4,77	4,77
Oxygène	36,91	37,36

Ces nombres correspondent bien à la formule $C^{21}H^{20}O^{10}$

C^{21}	252	58,33
H^{20}	20	4,63
O^{10}	160	37,04
	432	100,00

ɔn admettait la formule $C^{10}H^{10}O^{4}$, pour la catéchine, on ne pourrait ɛxpliquer la réaction.

'ec $C^{12}H^{12}O^{5}$ on aurait l'équation :

$$2\,(C^{12}H^{12}O^{5}) + O^{8} = 3\,CO^{2} + 2\,H^{2}O + C^{21}H^{20}O^{10}.$$

ec $C^{22}H^{22}O^{9}$ on aurait

$$C^{22}H^{22}O^{9} + O^{4} = CO^{2} + H^{2}O + C^{21}H^{20}O^{10}.$$

catéchine, chauffée avec du bichromate de potasse, s'oxyde, et il :écipite une matière d'un brun clair mélangée à du sesquioxyde ırome. On peut enlever ce dernier par une ébullition avec l'acide 'hydrique et un lavage complet. La substance desséchée se pré- sous la forme d'une poudre d'un brun clair, insoluble dans l'eau, ol et l'éther. Elle a donné à l'analyse les nombres suivants :

atière	0,3065	Eau	0,0945	Acide carb.	0,665
»	0,2985	»	0,0935	»	0,632

ù

	I.	II.
Carbone	58,77	57,74
Hydrogène	3,42	3,47
Oxygène	37,81	38,79

qui peut conduire à la formule $C^{21}H^{14}O^{10}$, qui diffère du premier ; par oxydation, par 6 atomes d'hydrogène en moins.

C^{21}	252	59,15
H^{14}	14	3,28
O^{10}	160	37,57
	426	100,00

:e matière brune, appelée acide japonique, se forme dans une de circonstances par l'oxydation de la catéchine. Ainsi lorsqu'on ace, dans l'expérience précédente, l'acide acétique anhydre par ɜ acétique cristallisable, on n'obtient pas le corps blanc, mais ubstance brune.

chauffant la catéchine avec de l'acide azotique convenablement u d'eau, elle se précipite également, mais ne tarde pas alors à se ɜoudre avec un vif dégagement de gaz carbonique et formation le oxalique. C'est à cette substance que les tissus, teints en ca- , doivent leur couleur.

près nos recherches, on peut encore hésiter entre les deux for- s possibles de la catéchine, mais la dernière $C^{22}H^{22}O^{9}$ paraît cepen- présenter le plus de probabilité.

Sur la production industrielle des acides phtalique et chloroxynaphtalique, par **MM. Paul** et **Ernest DEPOULLY.**

Dans son grand travail sur les dérivés de la naphtaline, publié de 1832 à 1845, Auguste Laurent a indiqué le résultat complexe de l'action plus ou moins prolongée du chlore sur la naphtaline.

Il a obtenu un mélange de plusieurs corps, entre autres :

Le chlorure de naphtaline	$C^{20}H^8,Cl^2$
Le bichlorure de naphtaline	$C^{20}H^8,Cl^4$
Le bichlorure de chloronaphtaline	$C^{20}H^7Cl,Cl^4$

Il a isolé ces divers chlorures par des lavages, des cristallisations dans l'éther, puis en traitant de nouveau les chlorures liquides par le chlore pendant trois jours; il a opéré de nouvelles séparations et cristallisations, enfin le triage mécanique des cristaux.

Quand on reprend ces expériences, il arrive souvent que le bichlorure de chloronaphtaline, qui est en petite quantité, reste en dissolution dans les eaux-mères éthérées avec les chlorures huileux.

En traitant le bichlorure de naphtaline par l'acide azotique à l'ébullition, Laurent a obtenu un acide nouveau, l'acide phtalique $C^{16}H^6O^8$. Le bichlorure de chloronaphtaline, traité par le même agent, lui a donné de l'acide phtalique et un produit de nature butyreuse, dont il a extrait, par l'éther et l'alcool, un corps cristallisé, le chlorure de chloroxynaphtyle $C^{20}H^4Cl^2O^4$, lequel, par une dissolution alcoolique de potasse, se transforme en acide chloroxynaphtalique $C^{20}H^5ClO^6$, suivant l'équation :

$$C^{20}H^4Cl^2O^4 + 2KO = C^{20}H^4ClKO^6 + KCl.$$

Les sels de l'acide chloroxynaphtalique présentent des nuances variées et d'une grande beauté; mais les quantités minimes, obtenues par les procédés de Laurent, ne permirent pas d'en chercher les applications.

Nous traitons la naphtaline par les chlorates alcalins et l'acide chlorhydrique, en agissant à froid. Ce moyen de chloruration conduit à des résultats inattendus. On peut fixer promptement, en une seule opération, une grande quantité de chlore sur la naphtaline, et obtenir beaucoup de bichlorures de naphtaline et de chloronaphtaline, et une très-faible proportion de protochlorure.

On peut se débarrasser du protochlorure et autres chlorures huileux, par la presse et les dissolvants.

Le mélange des bichlorures de naphtaline et de chloronaphtaline

est attaqué par l'acide azotique au bain-marie. Cette action lente permet d'obtenir une plus grande quantité de chlorure de chloroxynaphtyle. Par une action plus violente, on transformerait ce chlorure coloré en acide phtalique.

Dans cette attaque modérée et simultanée des deux bichlorures par l'acide azotique, le bichlorure de naphtaline est transformé en acide phtalique, et la majeure partie du bichlorure de chloronaphtaline en chlorure de chloroxynaphtyle.

Il se dépose une masse complexe dont on extrait l'acide phtalique par l'eau bouillante; on le fait cristalliser, et on le transforme en acide benzoïque par les moyens indiqués par nous dans une note présentée dans la séance du 24 février dernier (1).

La partie insoluble dans l'eau est attaquée par les alcalis caustiques en solutions aqueuses. Le chlorure de chloroxynaphtyle est transformé et dissous à l'état de chloroxynaphtalate alcalin; on le sépare du résidu, et en neutralisant cette solution par un acide minéral, l'acide chloroxynaphtalique se dépose à l'état encore impur.

Pour purifier l'acide chloroxynaphtalique, on traite son sel neutre de soude par l'alun en quantité suffisante, pour précipiter une matière colorante brune qui souille l'acide colorant.

La liqueur filtrée, précipitée par un acide minéral, laisse déposer l'acide chloroxynaphtalique à l'état d'une poudre cristalline d'un jaune pâle.

L'acide chloroxynaphtalique est jaune paille, cristallin, se sublimant en belles aiguilles. Il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante; soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine.

L'acide sulfurique concentré le dissout, l'eau le précipite inaltéré de cette dissolution.

C'est un acide relativement énergique, décomposant les acétates alcalins, et, par conséquent, très-soluble dans ce genre de sels.

Il se combine avec les bases minérales et organiques en formant des sels colorés de nuances variées.

Les sels de potasse, de soude et d'ammoniaque sont très-solubles dans l'eau, moins solubles dans un excès d'alcali, plus solubles en présence de l'acide acétique. Ils sont d'un rouge foncé; leur solution est d'un rouge sanguin.

Le sel de chaux se dépose d'une solution bouillante en cristaux soyeux d'un jaune d'or, peu solubles dans l'eau froide.

(1) Voyez dans ce *Bulletin*, nouv. sér., t. III, p. 163 et 469 (1865).

Le sel de baryte, peu soluble, est d'une belle couleur orangée.

Le sel d'alumine est d'un rouge garance foncé ; le sel de fer, obtenu par un sel ferreux, est un précipité globuleux presque noir.

Le sel de cuivre est d'un rouge vif; les sels de zinc et de cadmium sont d'un rouge brun ; le sel de plomb, couleur capucine ; les sels de nickel et de cobalt sont d'une couleur grenat ; le sel de mercure, rouge vif.

Le sel d'aniline est d'un beau rouge ; le sel de rosaniline est vert, soluble dans l'eau, à laquelle il communique une belle nuance cerise.

Les sels que l'acide chloroxynaphtalique forme avec les bases métalliques et organiques, trouvent leurs applications dans la peinture, l'impression et la teinture.

L'acide chloroxynaphtalique teint sans mordant la laine en rouge intense ; mélangé avec d'autres colorants, il donne des nuances variées et est appelé à rendre de grands services comme matière tinctoriale.

Recherches sur les matières colorantes de la garance, par M. P. SCHÜTZENBERGER.

Dans un travail publié dans le *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, et dont M. E. Kopp a rendu compte sommairement (1), nous avons démontré, M. H. Schiffert et moi, que le produit connu sous le nom de purpurine commerciale, préparé avec la garance d'Alsace par la méthode de M. E. Kopp, est un mélange de quatre principes colorants distincts et bien définis, différents de l'alizarine.

De nombreuses analyses nous avaient conduits à fixer définitivement la composition de trois de ces principes, savoir :

1° La purpurine, connue antérieurement, était représentée, d'après d'anciennes recherches, par la formule $C^9H^6O^3$.

Nous lui avons assigné la formule

$$C^{20}H^{12}O^7.$$

C^{20}	240	65,93
H^{12}	12	3,29
O^7	112	30,78
	364	100,00

Analyses faites par nous.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	65,73	65,83	65,03	66,15	65,78	65,63	65,97
H	3,29	3,38	3,34	3,31	3,31	3,33	3,28

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. série, t. II, p. 218 (1864), et t. III, p. 274 (1865).

Toutes ces analyses ont été faites avec des produits cristallisés en ongues et belles aiguilles, purifiés par plusieurs cristallisations dans 'alcool.

2° La *pseudopurpurine*, découverte par nous, et qui représente la purpurine plus 2 atomes d'oxygène.

$$C^{20}H^{12}O^{7} + O^{2} = C^{20}H^{12}O^{9}.$$

C^{20}	240	60,60
H^{12}	12	3,03
O^{9}	144	36,37
	396	100,00

Analyses.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	60,42	61,31	61,23	61,23	61,23	60,73
H	2,76	2,98	3,04	2,95	3,16	2,95

3° La matière orange que nous avons signalée les premiers et qui représente un hydrate stable de la purpurine

$$C^{20}H^{12}O^{7} + H^{4}O^{2} = C^{20}H^{16}O^{9}.$$

C^{20}	240	60,00
H^{16}	16	4,00
O^{9}	144	36,00
	400	100,00

Analyses.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	60,33	59,60	60,25	60,53	»	»
H	3,91	4,38	4,06	4,14	4,33	4,18

La matière jaune, dont nous n'avions pu préparer que quelques décigrammes en traitant 1 kilogramme de produit brut, nous avait donné dans une analyse des nombres correspondant à la formule

$$C^{20}H^{12}O^{6}.$$

		Théorie.	Expérience.
C^{20}	240	68,96	67,90
H^{12}	12	3,44	3,55
O^{6}	96	37,60	»
	348	100,00	

Ces substances se distinguent par leurs caractères de solubilité dans l'alcool et la benzine.

La purpurine est peu soluble dans l'alcool froid, plus soluble à chaud et cristallise par le refroidissement en fines aiguilles d'un rouge foncé. Elle peut être sublimée avec décomposition partielle.

La pseudopurpurine est presque insoluble dans l'alcool bouillant, soluble dans la benzine bouillante, d'où elle se sépare presque entièrement, par le refroidissement, sous la forme d'un réseau de fines aiguilles d'un rouge brique. La matière orange est insoluble dans la benzine bouillante, très-soluble dans l'alcool même tiède, et se sépare de ces dissolutions tantôt en une mase épaisse caséeuse formée de grumeaux cristallins, tantôt en petits feuillets oranges. Ces deux matières colorantes se changent, par la sublimation, en purpurine en laissant un fort résidu de charbon. Cette même transformation a lieu avec une moindre perte lorsqu'on les chauffe en vase clos, avec de l'alcool, à 180 ou 200°.

La purpurine, la pseudopurpurine et le produit orange ou hydrate de purpurine, teignent les mordants en couleurs qui rappellent celles que donne l'alizarine. La teinte, communiquée aux mordants d'alumine, est plus rougeâtre, sans reflets bleus. Les teintures faites avec la purpurine et la matière orange résistent assez bien au savon bouillant, tandis que celles de la pseudopurpurine passent presque entièrement. La résistance aux opérations de l'avivage est donc, en raison inverse de la proportion d'oxygène contenu. Ce fait est encore corroboré par l'observation suivante : en isolant la matière colorante fixée sur les tissus rouges garancés, avivés, et sur rouge turc, je l'ai trouvée exclusivement formée d'alizarine pure.

La matière jaune est soluble dans l'alcool et la benzine, et sublimable presque sans décomposition. Elle colore les mordants d'alumine en jaune peu brillant, et la teinte est détruite par l'avivage et le passage au nitromuriate d'étain.

J'ai depuis obtenu cette même matière colorante jaune par la réduction de la purpurine, de la pseudopurpurine ou de la matière orange, soit en chauffant en vase clos, à 180°, avec une solution aqueuse de triiodure de phosphore, soit plus commodément en employant un réducteur alcalin. Ainsi une solution bouillante de purpurine brute dans la soude caustique, additionnée d'une quantité convenable de sel d'étain, perd peu à peu sa nuance rouge foncé et devient orange. La matière jaune peut alors être précipitée par un excès d'acide chlorhydrique, lavée, séchée et purifiée par sublimation et cristallisation dans l'alcool.

Desséchée à 120°, elle a donné les résultats suivants :

I. Matière	0,8165	Acide carb.	2,066	Eau	0,275
II. »	0,366	»	0,936	»	0,129

			I.	II.
C^{20}	240	68,96	69,00	69,74
H^{12}	12	3,44	3,74	3,91
O^{6}	96	37,60	»	»
	348	100,00		

Résultats qui confirment notre première analyse. On obtient facilement un purpurate de soude ou de potasse cristallisé en ajoutant à une solution alcoolique de purpurine une solution alcoolique de potasse ou de soude, puis de l'éther. Le purpurate se dépose presque entièrement en une masse cristalline formée de fines aiguilles presque noires.

Je n'ai pas encore analysé ces cristaux, mais je m'en suis servi pour préparer l'éthylpurpurine en les chauffant à 150° avec de l'alcool et de l'iodure d'éthyle. Il se sépare de l'iodure alcalin et des grains cristallins rouges peu solubles dans l'alcool bouillant.

Ce corps, purifié par deux cristallisations dans l'alcool, a donné :

I. Matière	0,431	Acide carb.	1,056	Eau	0,175

ce qui conduit à la formule

$$C^{22}H^{16}O^{7} = C^{20}H^{11}(C^{2}H^{5})O^{7}.$$

		Théorie.	Expérience.
C^{22}	264	67,34	66,82
H^{16}	16	4,08	4,51
O^{7}	112	28,58	»
	392	100,00	

Lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique à une solution ammoniacale récente de purpurine, la matière colorante se précipite intacte en flocons d'un jaune orange ; mais si la dissolution est conservée seulement un jour, le précipité chlorhydrique a une teinte violette foncée. Le même résultat s'obtient plus rapidement en chauffant la liqueur ammoniacale à 100°, en vase clos.

Le précipité violet foncé, obtenu par l'acide chlorhydrique, dégage de l'ammoniaque lorsqu'on le chauffe avec de l'hydrate de soude. L'azote s'est donc intimement fixé à la matière organique pour donner une amide.

La purpuramide ainsi obtenue est soluble dans l'alcool bouillant en rouge violacé foncé, et donne par l'évaporation des cristaux foncés à reflets verts comme ceux de la murexide. Elle teint la laine et la soie en rouge amaranthe, sans le secours des mordants.

Séchée à 120°, elle a donné à l'analyse :

I. Matière	0,473	Acide carb.	1,138	Eau	0,177
II. »	0,462	Platine du chloroplatinate			0,137

ce qui conduit à la formule

$$C^{20}H^{12}O^{7} + AzH^{3} - H^{2}O = C^{20}H^{13}AzO^{6}.$$

			I.	II.
C^{20}	240	66,11	65,47	»
H^{13}	13	3,58	4,14	»
Az	14	3,85	»	4,19
O^{6}	96	26,46	»	»
	363	100,00		

La purpuramide correspond à l'alizaramide. L'existence et les conditions de synthèse de ces deux corps ont été publiées longtemps avant les travaux de M. Stenhouse.

L'alizarine qui constitue la matière colorante la plus importante de la garance est généralement représentée par la formule

$$C^{10}H^{6}O^{3}.$$

M. Bolley ayant récemment discuté les analyses et élevé des doutes sur l'exactitude de ces rapports atomiques (1), j'ai dû reprendre cette question.

Mes analyses ont porté : 1° sur une alizarine en belles aiguilles d'un jaune orange purifiée par deux cristallisations dans l'eau, sous pression, à 260°; 2° sur une alizarine également en belles et longues aiguilles purifiée par deux sublimations et une cristallisation dans l'alcool bouillant. La sublimation débarrasse l'alizarine d'une matière grasse résineuse qui l'accompagne d'une manière persistante et l'empêche de cristalliser nettement dans l'alcool.

I. Matière	0,415	Acide carb.	1,0455	Eau	0,130
II. »	0,3945	»	0,9995	»	0,125

			I.	II.
C^{10}	120	68,97	68,70	69,06
H^{6}	6	3,44	3,48	3,52
O^{3}	48	27,59	»	»
	174	100,00		

Laurent avait admis l'identité probable de l'alizarine et de l'acide oxynaphtalique. Cette vue théorique a été infirmée par la découverte du véritable acide oxynaphtalique dont les propriétés ne cadrent pas avec celles de l'alizarine. D'un autre côté, vu la grande analogie de

(1) Voy. *Bulletin de la Société chimique*, nouvelle série, t. II, p. 227 (1864).

propriétés tinctoriales et autres qui existe entre l'alizarine et la purpurine, il me semble convenable de doubler la formule de l'alizarine qui devient alors $\text{Ɵ}^{20}H^{12}\text{Ɵ}^6$; elle ne diffère de la purpurine que par un atome d'oxygène en moins et représente un isomère de la purpuroxanthine (dérivée par réduction de la purpurine).

J'ai préparé un alizarate de soude cristallisé et un dérivé éthylique par des procédés analogues à ceux qui fournissent le purpurate et l'éthylpurpurine. L'éthylalizarine, sur la pureté de laquelle je ne puis pas compter d'une manière absolue, m'a donné des résulats analytiques qui conduisent à la formule

$$\text{Ɵ}^{20}H^{10}(\text{Ɵ}^2H^5)^2\text{Ɵ}^6.$$

Sur les dérivés alcooliques du thymol, par M. Émile JUNGFLEISCH.

En distillant l'acide anisique et les éthers salicyliques avec un excès de baryte caustique, M. Cahours a préparé une série de corps fort intéressants dont l'anisol peut être considéré comme le type. J'ai pensé qu'il y aurait quelque intérêt, en raison des propriétés toutes particulières qui sont propres aux phénols, à étudier les dérivés du même ordre que l'on peut obtenir avec l'un des homologues de l'acide phénique. Et, afin que les différences, s'il en pouvait exister, fussent plus tranchées, j'ai choisi, pour servir à mes expériences, le thymol $C^{20}H^{14}O^2$, c'est-à-dire celui de ces corps qui est le plus riche en carbone.

Mais ici la méthode employée pour obtenir l'anisol pouvait difficilement être mise en usage, les éthers de l'acide thymotique, homologues des éthers salicyliques, n'ayant point encore été préparés. Cette méthode d'ailleurs est, dans le cas présent, fort indirecte, et son emploi aurait exigé à la fois un travail très-long et des quantités de matière considérables. J'ai préféré faire réagir les éthers iodhydriques des différents alcools sur le thymol sodé, imitant en cela le procédé suivi par M. Cahours pour obtenir le phénamylol.

Il est à remarquer, à cet égard, que les corps ainsi obtenus peuvent être considérés soit comme des *dérivés éthyliques, méthyliques de l'acide phénique ou de ses homologues,* soit comme des *éthers phéniques,* ainsi que les nomme Gerhardt, soit encore comme des *éthers mixtes des alcools et des phénols,* suivant que l'on fait jouer aux phénols le rôle d'acides ou le rôle d'alcools. Ce mode de formation viendrait plutôt à l'appui de la seconde hypothèse que de la première. Cependant les réactions de ces corps étant très-différentes de celles des deux classes

éthers dont il vient d'être question (1), et tous les faits connus tendant, ainsi que l'a montré M. Berthelot, à faire regarder les phénols comme constituant une fonction chimique particulière, je désignerai sous le nom d'*éthyl-thymol* celui des dérivés alcooliques du thymol qui fait plus spécialement l'objet de cette note.

Ethyl-thymol. — Pour le préparer, on prend du thymol pur et cristallisé, et, après l'avoir liquéfié en élevant légèrement sa température, on le traite par le sodium; de l'hydrogène se dégage et on obtient du thymol sodé, $C^{20}H^{13}NaO^2$; le thymol doit être en excès dans cette réaction, sans quoi la masse perdrait complétement sa fluidité. On ajoute alors une quantité d'éther iodhydrique équivalente à celle du sodium employé, et le mélange est maintenu à 100° pendant 24 heures dans une cornue munie d'un appareil réfrigérant, disposé de manière à ramener dans le mélange le liquide produit par la condensation des vapeurs, ou bien encore, ce qui est plus simple, dans des vases scellés. Dès le commencement, le liquide se trouble, devient laiteux, et l'on voit se précipiter de l'iodure de sodium dont la quantité va en augmentant jusqu'à la fin de la réaction. On lave alors le produit, d'abord avec de l'eau qui dissout l'iodure de sodium, puis avec une solution alcaline qui enlève le thymol en excès, enfin avec une nouvelle quantité d'eau, et on termine en le desséchant sur du chlorure de calcium. Le liquide ainsi obtenu est de l'éthyl-thymol souillé seulement d'une petite quantité d'éther iodhydrique qui n'a pas réagi, si toutefois le thymol employé était pur. Il donne, par distillation fractionnée, l'éthyl-thymol sensiblement pur.

Ce produit, soumis à l'analyse, a donné les résultats suivants pour 100 parties :

	I.	II.
Carbone	80.10	80,13
Hydrogène	10,50	10,46

La formule $C^{20}H^{13},C^4H^5,O^2$ correspond à la composition centésimale :

Carbone	80,89
Hydrogène	10,12
Oxygène	8,99
	100,00

Les différences, très-faibles d'ailleurs, qui existent entre les nombres donnés par l'expérience et la théorie, s'expliquent d'autant mieux

(1) Les réactions avec la potasse et les acides acétique et sulfurique notamment.

qu'il est très-difficile de priver le produit des dernières traces d'éther iodhydrique qu'il renferme, malgré la différence de 150° qui existe entre les températures d'ébullition des deux liquides, et que l'éthyl-thymol s'oxyde légèrement pendant les distillations auxquelles on doit le soumettre.

La relation suivante rend compte de la réaction fort simple en vertu de laquelle ce corps prend naissance :

$$C^{20}H^{13}NaO^{2} + C^{4}H^{5}I = NaI + C^{20}H^{13},C^{4}H^{5},O^{2}.$$

L'éthyl-thymol est un liquide incolore, mobile, d'une odeur aromatique qui rappelle vaguement celle de la carotte, et d'une saveur brûlante et insupportable. Il est plus léger que l'eau et insoluble dans ce liquide. L'éther le dissout, au contraire, facilement, ainsi que l'alcool concentré.

De même que le salythol bout à une température un peu plus basse que l'acide phénique, l'éthyl-thymol, son homologue, bout à 222°, température inférieure de quelques degrés au point d'ébullition du thymol (231°). Il distille sans se décomposer ; mais lorsqu'il est maintenu au contact de l'air, à une température élevée, il s'oxyde lentement en prenant une odeur camphrée.

La potasse est sans action sur ce composé, même à chaud.

L'acide sulfurique concentré le dissout en produisant un léger dégagement de chaleur, et, après quelque temps de contact, l'eau dissout la combinaison qui s'est formée et sur l'étude de laquelle je me propose de revenir; cette combinaison, suivant toute apparence, est analogue à celle obtenue par M. Cahours avec l'anisol soumis à la même action.

J'espère pouvoir, dans une prochaine séance, rendre compte à la Société des résultats d'une étude moins incomplète de ce corps et de quelques-uns de ses homologues.

Ce travail a été fait au laboratoire de M. Berthelot.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur le volume spécifique du carbone biatomique dans les combinaisons liquides, par M. H. L. BUFF (1).

En partant de la supposition que les aldéhydes renferment un atome de carbone biatomique et que le cyanogène est composé d'azote monoatomique et de carbone biatomique, l'auteur trouve qu'il existe une relation entre cette hypothèse et les volumes spécifiques de ces corps; il a examiné à ce point de vue les homologues de l'éthylène et de l'acétylène, qui, suivant lui, renferment également du carbone biatomique, et il a constaté que le carbone biatomique doit occuper un plus grand espace que le carbone tétratomique.

L'auteur se réserve d'exposer comment il est arrivé à ce résultat et comment ces faits servent à interpréter la loi des proportions multiples en chimie organique.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur les combinaisons du sélénium avec le phosphore, par M. Ottm. HAHN (2).

Le phosphore et le sélénium ne se combinent pas au-dessous de 100°, mais au-dessus de cette température, la combinaison a lieu avec incandescence.

Sous-séléniure de phosphore Ph^2Se. — On obtient cette combinaison en chauffant les deux corps, en proportions convenables, dans un gaz

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXI, p. 375. [Nouv. sér., t. LV.] Septembre 1864.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIII, p. 430 (1864). N° 23.

inerte. Elle constitue un liquide huileux qui ne mouille pas le verre; son odeur rappelle celle de l'acide phosphoreux et celle de l'acide sélénhydrique. Après plusieurs distillations, elle est d'un jaune foncé. On peut aussi purifier ce corps en le filtrant sous l'eau, dans un linge. Sa vapeur est incolore; il se prend à — 12° en une masse cristalline. Au contact de l'air, il s'enflamme en donnant des fumées blanches. Il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther, soluble dans le sulfure de carbone. La potasse bouillante le décompose en produisant de l'hydrogène phosphoré, du phosphate, du sélénite et du séléniure de potassium. Il s'enflamme immédiatement au contact de l'acide azotique fumant. En présence des dissolutions métalliques, il se recouvre promptement d'une couche de séléniure et de phosphure métalliques.

Monoséléniure PhSe. — En chauffant équivalents égaux de sélénium et de phosphore dans une ampoule en verre, dans un courant d'hydrogène, les deux corps se combinent avec incandescence; une partie de la combinaison se sublime, l'autre se prend en masse et peut aussi être sublimée par une élévation de température. Si l'on cherche à opérer cette combinaison sous l'eau, celle-ci est décomposée et il se dégage de l'hydrogène phosphoré et de l'acide sélénhydrique.

Le monoséléniure de phosphore est solide, rouge clair. Il est inaltérable à l'air sec, et possède une faible odeur d'hydrogène sélénié; à l'air humide, cette odeur est plus forte, et le phosphore s'oxyde peu à peu. Il brûle avec une flamme éclairante, en émettant des vapeurs rouges. La potasse bouillante le décompose; il se dégage de l'hydrogène phosphoré et il reste une masse rouge renfermant du phosphore et du sélénium. Il est insoluble dans l'alcool et l'éther; le sulfure de carbone lui enlève une partie de son phosphore. En présence des dissolutions métalliques, il noircit et donne naissance soit à un mélange de phosphure et de séléniure, soit à un monoséléniophosphure métallique. Le monoséléniure de phosphore se combine aux séléniures métalliques, équivalent à équivalent.

Les sélénioohosphures alcalins s'obtiennent en mélangeant rapidement le séléniure alcalin et le séléniure de phosphore en proportions convenables et en chauffant ce mélange dans un courant d'hydrogène; la combinaison se fait avec une légère explosion, et la masse, au lieu d'être rouge comme le mélange, est blanche ou légèrement rougeâtre. Une température plus élevée décompose cette combinaison; le séléniure de phosphore se sublime et le séléniure de potassium rouge apparaît de nouveau. Lorsqu'elle est chauffée au contact de l'air, elle s'enflamme en donnant du phosphate et du séléniure de potassium. L'eau récem-

ment bouillie la dissout, mais peu à peu; il y a décomposition, il se sépare du sélénium, de l'hydrogène sélénié et du phosphate de potasse.

L'alcool absolu, mélangé d'éther, la dissout, mais non sans la décomposer un peu, aussi ne peut-on point la faire cristalliser dans ce liquide. Cette solution donne des précipités avec les sels métalliques. Ainsi les sels de plomb donnent un précipité jaune de soufre, l'acétate de cuivre, un précipité rouge, et l'azotate d'argent ammonical, un précipité brun. Les précipités sont des séléniophosphures mélangés de séléniures en quantité d'autant plus grande que l'acide du sel est plus faible; si la solution est très-acide, le précipité est uniquement formé de séléniure; si elle est alcaline, au contraire, ce précipité est du séléniophosphure.

Les séléniophosphures métalliques peuvent aussi être obtenus directement par voie sèche; mais pour cela il faut opérer sur de très-petites quantités à la fois et opérer le mélange de séléniure de phosphure et de séléniure métallique dans un petit mortier; si l'on broie les deux corps trop longtemps, il y a inflammation et projection d'une partie du produit.

Les combinaisons cuivrique, argentique et ferrique sont noires; le sel plombique est gris, et le sel de manganèse vert clair. L'acide azotique dissout ces sels; l'acide chlorhydrique ne dissout que le sel de manganèse. Les alcalis ne les attaquent pas à froid et seulement lentement à chaud.

Triséléniure de phosphore $PhSe^3$.— Cette combinaison s'obtient comme le monoséléniure, en changeant les proportions de phosphore et de sélénium. Ce corps est d'un rouge rubis foncé et ressemble au phosphore rouge lorsqu'il est pulvérisé. On peut le distiller dans un gaz inerte; il émet alors des vapeurs jaunes. Il brûle à l'air en émettant des fumées rouges; il s'oxyde lentement à l'air humide. L'eau bouillante en dégage un peu d'hydrogène sélénié. L'alcool, l'éther, le chloroforme ne le dissolvent pas, mais la potasse le dissout, même à froid. Si l'on acidifie cette solution, elle dégage un peu d'hydrogène sélénié, mais elle reste claire; mais si l'on y ajoute de l'acide sulfureux, il se forme un précipité rouge, qui est un mélange de phosphore et de sélénium.

Le triséléniure de phosphore se combine aux séléniures métalliques dans les rapports de 1 équivalent du premier pour 2 équivalents de seconds. On obtient la combinaison potassique en opérant dans un courant d'hydrogène. L'eau décompose cette combinaison en dégageant des torrents d'acide sélénhydrique; un mélange d'alcool absolu et d'éther la dissout sans altération à l'abri de l'air. Cette solution donne avec les sels métalliques des précipités analogues à ceux que donne le

monoséléniophosphure de potassium. Ces combinaisons s'obtiennent de la même manière, en ayant soin d'opérer avec des dissolutions métalliques ammoniacales ou par voie sèche.

Triséléniophosphure de plomb 2(PbSe)PhSe³. — Cette combinaison est d'un gris d'acier, son éclat est métallique. Elle se produit déjà par le simple mélange du séléniure de plomb et du triséléniure de phosphore. Elle est soluble dans l'acide azotique fumant.

Triséléniophosphure d'argent 2(AgSe),PhSe³.— Gris cendré, sans éclat. Soluble dans l'acide azotique fumant.

Triséléniophosphure de cuivre 2(CuSe)PhSe³. — Gris foncé, attaquable par l'acide azotique fumant. La chaleur le décompose en phosphure et séléniure de cuivre, avec un sublimé de phosphore et de sélénium. Grillé à l'air, il se transforme partiellement en phosphate de cuivre.

Triséléniophosphure de manganèse 2MnSe,PhSe³. — Rouge brun. L'acide chlorhydrique bouillant en dégage lentement de l'acide sélénhydrique. Les alcalis sont sans action sur lui.

Le triséléniure de phosphore ne forme pas avec les séléniures métalliques de combinaisons offrant une autre composition.

Pentaséléniure de phosphore PhSe⁵.— Cette combinaison s'obtient directement comme les autres. On mélange dans une grande ampoule 1 équivalent de phosphore avec 5 de séléniure et on chauffe de manière à fondre le phosphore ; le sélénium employé pour cela doit être obtenu par précipitation, afin d'offrir plus de division. C'est une combinaison d'un rouge brun, stable, même à l'air humide. Elle brûle en donnant des vapeurs rouges et un résidu abondant de sélénium. La distillation la décompose. Elle est insoluble dans le sulfure de carbone; la potasse l'attaque déjà à froid.

Pentaséléniophosphure de potassium. — S'obtient en fondant 2 équiv. de séléniure de potassium avec 1 de pentaséléniure de phosphore. Très-déliquescent, et, par suite, peu stable; il est décomposé même par un mélange d'alcool absolu et d'éther. Il en est de même de la combinaison sodique.

La combinaison barytique est d'un rouge brique pâle et un peu plus stable que les deux précédentes.

Pentaséléniophosphure de cuivre 2(CuSe),PhSe⁵. — Noir, à éclat métallique, stable à l'air, soluble dans l'acide azotique. Décomposable par la chaleur en laissant un résidu de phosphore.

Pentaséléniophosphure d'argent 2(AgSe),PhSe⁵. — Noir, soluble dans l'acide azotique fumant, se comporte par la chaleur comme le précédent.

Ces combinaisons du pentaséléniure de phosphore sont moins bien caractérisées que les autres, et il est à remarquer, en général, que, contrairement à ce qui a lieu pour les acides oxygénés du phosphore, les combinaisons séléuiées ont un caractère acide d'autant moins caractérisé qu'elles contiennent plus de sélénium.

Sur le cyanure de phosphore, par **MM. WEHRHANE** et **HUEBNER** (1).

Cette note complète celle que les mêmes auteurs ont déjà publiée (2), en indiquant quelques propriétés nouvelles du cyanure de phosphore et l'action du pentachlorure de phosphore sur le cyanure d'argent.

Le cyanure de phosphore $Ph(\text{Ɵ}Az)^3$ s'enflamme très-facilement à l'air et brûle avec une flamme claire. Les cristaux, exposés à l'air humide, se décomposent en donnant de l'acide phosphoreux, du phosphore, et en dégageant de l'acide cyanhydrique. Cette décomposition se produit immédiatement par l'action de l'eau. Le cyanure de phosphore est à peu près insoluble dans le chloroforme, l'éther, le sulfure de carbone et le protochlorure de phosphore, si ce n'est à 200°, c'est-à-dire vers son point de fusion. Il se maintient facilement en fusion à une température très-inférieure à son point de solidification, mais il suffit alors de le toucher avec une baguette de verre pour qu'il se prenne en masse; cette fusion doit être faite dans une atmosphère d'acide carbonique.

Il sembait présumable que le cyanure de phosphore agirait à la manière du chlorure sur les matières organiques, c'est-à-dire en leur cédant du cyanogène comme le chlorure leur cède du chlore; mais l'expérience n'a pas confirmé cette supposition.

Les auteurs ont fait réagir une molécule de cyanure de phosphore sur 3 molécules d'alcool dans des tubes en verre très-résistant. Il se forme de grandes quantités d'acide cyanhydrique et du phosphite d'éthyle, d'après l'équation

$$Ph(\text{Ɵ}Az)^3 + 3 \left.\begin{matrix}\text{Ɵ}^2H^5 \\ H\end{matrix}\right\} \text{Ɵ} = Ph\left(\begin{matrix}\text{Ɵ} \\ (\text{Ɵ}^2H^5)\end{matrix}\right)^3 + 3\,\text{Ɵ}AzH;$$

en employant deux molécules de cyanure de phosphore, les produits ont été les mêmes; il n'y a pas eu production de cyanure d'éthyle, comme on pouvait s'y attendre

$$2[Ph(\text{Ɵ}Az)^3] + 3 \left.\begin{matrix}\text{Ɵ}^2H^5 \\ H\end{matrix}\right\} \text{Ɵ} = Ph^2\text{Ɵ}^3 + 3(\text{Ɵ}^2H^5,\text{Ɵ}Az) + 3\,\text{Ɵ}AzH.$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXII, p. 277. Décembre 1864

(2) Voir *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. II, p. 273.

Les expériences faites avec l'alcool amylique ont fourni des résultats analogues.

Les auteurs ont ensuite fait agir le cyanure de phosphore sur l'acide acétique cristallisable; la réaction pouvait se passer suivant les équations :

$$\mathrm{Ph(ꞒAz)^3} + 3\left\{\mathrm{Ꞓ^2H^3\Theta}\,\frac{\Theta}{\mathrm{H}}\right\} = \mathrm{Ph}\left(\frac{\Theta}{\mathrm{H}}\right)^3 + 3\,\mathrm{Ꞓ^2H^3\Theta,ꞒAz}$$

$$2\,\mathrm{Ph(ꞒAz)^3} + 3\left\{\mathrm{Ꞓ^2H^3\Theta}\,\frac{\Theta}{\mathrm{H}}\right\} = \mathrm{Ph^2\Theta^3} + 3(\mathrm{Ꞓ^2H^3\Theta,ꞒAz}) + 3\,\mathrm{ꞒAzH}.$$

Dans les deux cas, la réaction est semblable, et est même si énergique que le mélange se charbonne.

Avec l'acide valérique, il y a production d'acide cyanhydrique, d'acide phosphoreux et d'un liquide insoluble dans l'eau, décomposable par les alcalis en acide cyanhydrique et en acide valérique, et présentant, en général, les caractères du cyanure de valéryle que l'on obtient par l'action du cyanure d'argent sur le chlorure de valéryle. Il est probable que la réaction se passe suivant la première des équations ci-dessus.

Le cyanure de phosphore n'agit pas d'une manière nette sur le chlorure d'acétyle.

L'ammoniaque sèche ne paraît pas agir sur le cyanure de phosphore; si l'on chauffe ce dernier en même temps, il se transforme en une masse noire insoluble dans l'eau.

Le cyanure de phosphore ne se produit pas lorsque l'on fait agir le chlorure de cyanogène ou le cyanogène libre sur la vapeur de phosphore. Les auteurs ont aussi essayé vainement de préparer ce corps en substituant au cyanure d'argent les cyanures de mercure, de zinc, de cuivre, de plomb ou de potassium, ou en faisant agir, à 170°, l'acide cyanhydrique sur le protochlorure de phosphore.

Action du perchlorure de phosphore sur le cyanure d'argent. — Chauffe-t-on 1 atome de perchlorure, dissous dans le sulfure de carbone, avec 5 atomes de cyanure d'argent, à 150°, la réaction s'établit en donnant naissance à du cyanure du phosphore $\mathrm{Ph(ꞒAz)^3}$, suivant l'équation

$$\mathrm{PhCl^5} + 4\,\mathrm{AgꞒAz} = \mathrm{Ph(ꞒAz)^3} + \mathrm{ꞒAzCl} + 4\,\mathrm{AgCl},$$

c'est-à-dire que 2 atomes de chlore du perchlorure agissent comme le ferait du chlore libre.

Il ne paraît donc pas exister de cyanure du phosphore correspondant au perchlorure; il était possible qu'il y en eût un correspondant à l'io-

dure PhI^2, mais les auteurs ne sont arrivés qu'à des résulats négatifs par l'action du phosphore sur le cyanure $Ph(CAz)^3$.

L'oxychlorure de phosphore ne paraît pas agir sur le cyanure d'argent.

L'acide cyanhydrique anhydre, en présence du protochlorure de phosphore, dans une atmosphère humide, donne naissance à une masse cristalline qui est formée de sel ammoniac et de phosphite d'ammoniaque ; il y a en même temps production d'acide formique, mais pas de cyanure de phosphore.

Le protochlorure de phosphore, chauffé en vase clos avec du sulfocyanure d'argent, en présence de l'éther ou du sulfure de carbone, donne naissance à une combinaison cristallisée dont les auteurs n'ont pas encore fait l'étude.

Les chlorures d'antimoine et d'arsenic, chauffés avec du cyanure d'argent, ne donnent pas de cyanures correspondants.

Les auteurs se proposent d'étudier l'action des chlorures de bore et de silicium sur le cyanure d'argent.

Sur quelques combinaisons du sulfocyanure d'or, par M. T. CLEVE (1).

Lorsqu'on ajoute une solution de chlorure d'or, neutralisée par du bicarbonate de potasse, à une solution de sulfocyanure de potassium en excès, on obtient un précipité volumineux de couleur orange qui, lavé à l'eau froide et desséché dans le vide, a pour composition

$$Au(C^2AzS^2)^3 + K,C^2AzS^2.$$

Si l'on chauffe le mélange des dissolutions, le précipité orange se dissout et se dépose par le refroidissement à l'état de fines aiguilles oranges, ayant la même composition que le précipité. Dans cette dernière opération une partie de la combinaison se décompose et reste en dissolution; par l'évaporation de la liqueur filtrée, il se dégage de l'acide sulfocyanhydrique, il se dépose de l'or, et finalement on obtient une cristallisation de chlorure de potassium et d'aurosulfocyanure de potassium (*Kalium goldrhodanür*)

$$AuC^2AzS^2 + KC^2AzS^2.$$

Le peraurosulfocyanure (*Kalium goldrhodanid*)

$$Au(C^2AzS^2)^3 + K,C^2AzS^2$$

(1) *Oefvers. of Akad. Foerhandl.*, t. xx, p. 233. — *Journal für praktische Chemie*, t. xciv, p. 14. (1864.) N° 1.

est décomposable par l'eau, déjà même à froid. Il se dissout dans l'alcool et dans l'éther et s'en dépose en aiguilles; ces solutions sont acides. Au-dessus de 100°, ce sel noircit, donne du soufre, des gaz fétides, de l'or, du sulfocyanure de potassium. Sa solution alcoolique présente les caractères suivants :

L'acide chlorhydrique faible y fait naître, après quelque temps, des aiguilles d'un rouge cuivré. La soude la décolore, et après quelque temps elle jaunit, puis verdit, et dépose une poudre d'un bleu-noirâtre. L'ammoniaque y fait naître des aiguilles blanches, après avoir décoloré la liqueur. Le chlorure ferrique la colore en rouge de sang. Les autres dissolutions métalliques y produisent toutes des précipités très-foncés.

Aurosulfocyanure de potassium $KC^2AzS^2 + AuC^2AzS^2$. — Ce produit s'obtient par la décomposition du composé précédent, comme on l'a vu plus haut, ou par l'addition directe du chlorure d'or neutre à une solution de sulfocyanure de potassium chauffée à 100° ; la dissolution jaune est évaporée au bain-marie jusqu'à cristallisation; on purifie par des cristallisations dans l'alcool absolu, d'où la substance se dépose en fines aiguilles. Ces cristaux sont très-solubles dans l'eau, fusibles à 100° en se décomposant. L'acide chlorhydrique ne précipite pas la solution aqueuse de ce sel; l'ammoniaque y produit un précipité soluble dans un excès de réactif; le chlorure de fer y fait naître un précipité blanc, tandis que la liqueur se colore en rouge. Les autres solutions métalliques y produisent aussi des précipités. Le précipité obtenu par l'azotate d'argent est insoluble dans l'eau, soluble dans l'ammoniaque; il a pour composition $Ag,C^2AzS^2 + Au,C^2AzS^2$.

Des essais faits pour préparer un acide aurosulfocyanhydrique par la décomposition du sel potassique sous l'influence de l'acide hydrofluosilicique, sont restés indécis. Le précipité obtenu par l'ammoniaque dans une solution d'aurosulfocyanure de potassium, et qui est cristallin au microscope, a pour composition $Au,C^2AzS^2 + AzH^3$; il se décompose peu à peu et noircit; chauffé avec de l'eau, il perd de l'ammoniaque et laisse une poudre verte. Les acides le décomposent; il doit probablement être envisagé comme une combinaison d'une *auramine* avec de l'acide sulfocyanhydrique

$$\left.\begin{matrix}Au\\H^2\end{matrix}\right\}Az,H.C^2AzS^2.$$

L'azotate d'argent y produit un précipité de sulfocyanure d'argent.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Études sur la reproduction des minéraux titanifères, par M. HAUTEFEUILLE (1).

— Extrait par l'auteur. —

Le géologue ne pouvant utiliser pour l'interprétation des faits naturels la reproduction d'un minéral qu'autant que le chimiste s'astreint à imiter, dans les opérations de laboratoire, les réactions présumées de la nature, je me suis assujetti à ne faire réagir sur l'acide titanique que les substances connues des gîtes métaillifères et des émanations volcaniques.

L'acide chlorhydrique et l'acide fluorhydrique sont les agents de la cristallisation du titane oxydé (rutile, brookite et anatase). Les corps associés au titane lors de l'action de ces acides rendent la cristallisation plus régulière et permettent de réaliser la reproduction de certaines variétés naturelles.

Dans cette analyse succincte, j'insisterai uniquement sur les faits principaux, sans me préoccuper de l'exécution des expériences, dont on trouvera la description dans le mémoire complet inséré dans les *Annales de Chimie et de Physique.*

PRODUCTION ARTIFICIELLE DU RUTILE.

1° *Rutile aciculaire.*— J'ai pu préparer le rutile aciculaire en soumettant à l'action de l'acide chlorhydrique le bain liquide obtenu en fondant un fluorure alcalin ou le spath fluor avec l'acide titanique, et en décomposant par la vapeur d'eau à haute température le chlorure titanique (2).

Les cristaux obtenus par le fluorure de potassium sont d'un beau jaune doré, ceux préparés avec le spath fluor sont d'un jaune plus pâle. Les cristaux formés dans une atmosphère réductrice sont bleus, doués d'un vif éclat métallique.

Les cristaux bleus rappellent le rutile aciculaire engagé dans le quartz hyalin de Madagascar.

2° *Rutile laminaire et sagénite.* — Ces deux variétés peuvent se pré-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IV, p. 129. — Voir *Bulletin de la Société chimique*, nouv. série, t. III, p. 64 et 66 (1865).

(2) M. H. Sainte-Claire Deville avait obtenu antérieurement le rutile en chauffant au rouge vif l'acide titanique amorphe dans l'acide chlorhydrique. (*L'auteur.*)

parer en chauffant un mélange d'acide titanique amorphe, de chlorure de calcium et de silice. On obtient du *sphène et de l'acide titanique sous la forme du rutile aciculaire, laminaire, ou réticulé.* Un grand excès d'acide titanique dans le mélange donne le rutile aciculaire; un léger excès le rutile laminaire ou le rutile *sagénite.*

PRODUCTION ARTIFICIELLE DE LA BROOKITE.

1° *Brookite de l'Oural.* — C'est en décomposant le fluorure titanique par la vapeur d'eau à une température comprise entre celle de la volatilisation du cadmium et celle de la volatilisation du zinc, que j'ai produit des cristaux d'acide titanique rappelant par le grand développement des faces du prisme rhombique les cristaux de brookite des mines de Miask, dans les monts Ourals.

La totalité de l'acide titanique produit cristallise et tapisse les parois de l'appareil. Les cristaux sont volumineux et déterminables, d'un bleu d'acier par réflexion et d'un bleu lavande par transparence. Ces cristaux sont des prismes rhombiques dont les faces les plus développées sont $c\frac{1}{3}$ et $b\frac{1}{3}$.

J'ai trouvé pour la densité de ces cristaux 4,1.

Enfin j'ai reproduit la même variété de brookite par la réaction des gaz existant encore dans les émanations volcaniques (1) sur deux substances des plus répandues dans les filons anciens : l'acide titanique et le spath fluor. L'appareil employé rappelait par sa disposition une cheminée volcanique.

2° *Arkansite.* — Lorsqu'on décompose au rouge sombre par l'acide chlorhydrique un mélange d'acide titanique, de silice et de fluosilicate de potasse fondu, dans un creuset de charbon de cornue, l'acide titanique cristallise encore sous la forme trimétrique. Les cristaux obtenus sont noirs, comme ceux de la variété de broockite appelée *arkansite.*

Il est remarquable que la face $c\frac{1}{3}$, la plus brillante de cette variété artificielle, soit également la plus nette dans les cristaux d'arkansite des Etats-Unis.

3° *Brookite lamelliforme.* — Cette variété de brookite s'obtient en portant au rouge dans une capsule de platine pendant une heure le mélange suivant :

Acide titanique	1	partie.
Silice	5	»
Fluosilicate de potasse	12	»

(1) Acide chlorhydrique, hydrogène, fluorure de silicium et vapeur d'eau.

On laisse tomber le feu, et lorsque le creuset de terre contenant la capsule n'est plus qu'au rouge sombre, on y fait arriver lentement un mélange d'air et d'acide chlorhydrique. L'acide titanique cristallise pendant que la matière en fusion dégage du fluorure de silicium; cette circonstance paraît être la cause de la cristallisation lamellaire de la brookite artificielle.

L'acide titanique ainsi produit est en lames transparentes, d'une nuance légèrement verdâtre. Ces lames ont la densité de la brookite, dont elles ont également la forme, ce qui résulte de la comparaison suivante entre les angles de deux zones caractéristiques donnés par les auteurs et ceux que j'ai mesurés dans les zones correspondantes :

	Lévy.	Des Cloizeaux.	Trouvé.
$h^1\ i$	141° 41′	» »	141° 40′
$h^1\ b^{\frac{1}{6}}$	» »	143° 57′	143° 43′

On peut sur quelques lames mesurer l'angle de la face h^1 avec la face $b^{\frac{1}{5}}$; cet angle de 132° 30′ n'est pas caractéristique, mais en clivant une de ces lames parallèlement aux stries de la face h^1, l'angle de la face M de clivage avec la face $b^{\frac{1}{5}}$ étant, comme dans la brookite, de 139°, cette mesure établit que les stries de la face dominante h^1 sont parallèles aux arêtes du prisme à base rhombe, comme dans l'espèce naturelle.

Ces cristaux ont une grande analogie de forme avec ceux qu'on trouve implantés sur les roches de l'Oisans et du Saint-Gothard.

La densité de ces cristaux est 4,1.

L'anatase peut être reproduit avec une perfection de formes très-remarquable, en décomposant le fluorure de titane par la vapeur d'eau à la température de la volatilisation du cadmium.

L'acide titanique formé à cette température, dans une atmosphère d'acide fluorhydrique et d'hydrogène saturé de vapeur d'eau à 50°, se présente en cristaux bleus déterminables.

La forme dominante de ces cristaux est l'octaèdre b^1; quelques cristaux sont terminés par la base p de la forme primitive, et se présentent sous l'aspect de tables à bases carrées. L'incidence de b^1 sur b^1 est aux arêtes culminantes de 97° 40′, et à l'endroit des arêtes horizontales de 136° 30′, comme pour le titane anatase naturel.

La densité des cristaux artificiels oscille, comme pour l'espèce naturelle, entre 3,7 et 3,9.

L'anatase incolore qu'on rencontre quelquefois au Brésil peut se préparer aussi facilement que l'anatase bleu : il suffit pour cela de décomposer le fluorure de titane par l'air humide.

La nature de l'anatase a été fort discutée par les minéralogistes : Berzélius, tout en considérant l'anatase comme une troisième forme de l'acide titanique, a émis l'opinion que ce minéral pourrait bien être une *épigénie* de l'oxide bleu de titane. L'analyse chimique seule ne pouvait résoudre cette question.

Le synthèse de l'anatase incolore réalisée dans un gaz oxydant établit que le titane y existe à son plus haut degré d'oxydation, et que la coloration bleue ordinaire à ce minéral tient à la réduction facile de l'acide titanique au moment où il prend cette forme.

Le fluorure titanique est réduit par l'hydrogène à l'état de sesquifluorure, lorsqu'on fait passer ces deux corps dans un tube de platine chauffé au rouge. Le sesquifluorure forme dans le tube un enduit violet et amorphe donnant, lorsqu'on le chauffe à l'air, des vapeurs abondantes de fluorure titanique. On voit au milieu de cet enduit violet des faces triangulaires et rectangulaires d'anatase, offrant par réflexion une belle couleur d'un bleu-violet, rappelant tout à fait la couleur de certains cristaux du Saint-Gothard. Peut-on supposer ici que le sesquifluorure est la cause de la nuance violette des cristaux naturels? C'est là une question dont j'ai cherché la solution par l'analyse de l'anatase du Saint-Gothard. Sur trois échantillons n'ayant pu constater la présence du fluor que dans l'un d'eux, il faut attendre de nouvelles expériences pour être fixé sur ce point de chimie minéralogique.

Les reproductions précédentes ne permettent pas de conclure que le rutile, la brookite et l'anatase de la nature soient des produits de la voie sèche, mais elles peuvent donner des indications précieuses sur l'origine de ces espèces et de quelques-unes de leurs variétés. La facilité avec laquelle on obtient le rutile, la brookite et l'anatase colorés par l'oxyde bleu de titane ne conduit-elle pas à regarder la présence de cet oxyde dans un minéral de titane comme un indice probable de son origine ignée? La rareté de l'anatase incolore, la coloration ordinairement bleue de cette substance comme déposée par la volatilisation à la surface des roches, s'accordent merveilleusement avec les circonstances dans lesquelles je l'ai reproduite. J'en dirai autant de l'arkansite, de la brookite prismatique et du rutile aciculaire bleu. Mais les variétés de brookite qui décrépitent au feu, et les variétés de rutile renfermant du vanadium doivent avoir cristallisé au sein d'un liquide.

Les reproductions précédentes ne montrent pas seulement la réalité du *trimorphisme* de l'acide titanique; elles établissent que l'on peut

à volonté obtenir cet acide sous l'une des trois formes incompatibles qu'il peut prendre, en le faisant cristalliser dans des limites de température déterminées. Mais, de même que pour d'autres corps, la température à laquelle s'effectue la cristallisation de l'acide titanique n'impose pas toujours à ce corps sa forme la plus stable; la cristallisation de l'acide titanique sous la forme de rutile, réalisée par de Senarmont à une température peu élevée, en est une preuve.

PRODUCTION ARTIFICIELLE DU SPHÈNE ET DE LA PÉROWSKITE.

Lorsqu'on fait passer à une température supérieure au rouge naissant, un courant d'acide chlorhydrique sur les principaux éléments des filons titanifères : acide titanique, spath fluor et silice, cet acide décompose le spath fluor avec production de chlorure de calcium qui baigne les éléments en présence, et d'acide fluorhydrique qui, en se mêlant à l'acide chlorhydrique, augmente beaucoup la puissance minéralisatrice du courant gazeux primitif. L'acide titanique ne peut alors être en combinaison, et cristallise sous la forme de l'anatase, de la brookite ou du rutile. Je ne reviendrai pas sur la reproduction de ces espèces par les agents minéralisateurs, je rappellerai seulement que le rutile est le seul de ces minéraux qui soit stable à une très-haute température. Si l'acide chlorhydrique a concouru à la cristallisation de ces trois espèces, le dégagement de ce gaz ayant pu être intermittent, il y a lieu de rechercher l'action du chlorure de calcium sur ces espèces mélangées à la silice, soit dans un gaz inerte, tel que l'azote, soit dans la vapeur d'eau pure ou mélangée d'acide chlorhydrique; le chlorure de calcium n'ayant d'action sur l'acide titanique et la silice qu'à une très-haute température, il est inutile d'y soumettre le titane anatase et le titane brookite. Le rutile chauffé avec le chlorure de calcium et la silice dans un gaz inerte donne un minéral très-répandu dans les filons titanifères, savoir : le *sphène* ou silico-titanate de chaux; le sphène, baigné par le chlorure de calcium, est transformé lorsqu'on fait intervenir la vapeur d'eau en *pérowskite*; enfin une grande quantité d'acide chlorhydrique mélangé à de la vapeur d'eau, transforme le sphène et la pérowskite en acide titanique cristallisé sous la forme de rutile. Ces transformations commencent et finissent au rutile, le seul des minéraux de titane stable à une haute température dans une atmosphère humide et très-acide. La préparation du sphène et de la pérowskite aux dépens de minéraux cristallisés est un fait important, car la facilité avec laquelle le rutile se forme exclut l'acide titanique amorphe des réactions naturelles par la voie sèche.

Sphène. Voici la méthode que j'emploie pour préparer ce minéral. 3 parties de silice et 4 parties d'acide titanique sont placés dans un grand creuset de platine que l'on ferme avec son couvercle après avoir achevé de le remplir avec du chlorure de calcium fondu. Le creuset de platine, préservé du contact du combustible par un creuset de terre, est porté rapidement et pendant une heure environ à une température élevée. L'excès du chlorure et une petite quantité de silicate de chaux se dissolvent dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique qui n'a pas d'action sur le sphène produit. Quels que soient la durée du feu et l'état d'agrégation des acides silicique et titanique, le chlorure de calcium en réagissant au rouge sur ces deux acides donne toujours des cristaux de sphène, mais le développement des cristaux est favorisé par toutes les circonstances qui ralentissent l'action du chlorure de calcium.

Les conditions qui président à la formation et à l'accroissement des cristaux de sphène semblent montrer que la cristallisation se fait non par simple dissolution dans la gangue, mais par la réaction du chlorure de titane sur un silicate de chaux.

Le chlorure de calcium chauffé avec du sphène à une très-haute température donne du chlorure de titane et du silicate de chaux; une partie de ces deux substances se porte, en régénérant du sphène, sur les plus gros cristaux; une autre partie échappe à cette recomposition; le chlorure de titane se dégage et le silicate de chaux reste dans la gangue, qu'on trouve alors très-riche en silice et en chaux.

Un mélange formé de rutile grossièrement pulvérisé, de silice et de chlorure de calcium, se rapproche beaucoup plus que les précédents des associations fortuites de la nature, et donne une belle cristallisation lorsqu'on le chauffe pendant une journée dans un creuset en charbon de cornue, muni de son couvercle et placé dans un creuset de terre luté. La masse fondue, traitée par l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, met à nu les fragments de rutile couverts de cristaux de sphène.

Quelques cristaux volumineux adhèrent à de petits fragments de rutile, qui probablement eussent entièrement disparu dans une opération plus longue. C'est là le sphène parasite du rutile trouvé au Saint-Gothard et décrit par quelques minéralogistes allemands. Les cristaux obtenus dans ces conditions sont remarquables par leur taille et par leur éclat. Il est visible ici que leur accroissement est dû à la réaction d'un silicate de chaux sur le chlorure titanique que produit lentement

et continuellement le chlorure calcique en attaquant le rutile. L'équation hypothétique

$$SiO^2, CaO + 2CaO + TiCl^2 = SiO^2, TiO^2, CaO + 2CaCl$$

rend parfaitement compte de la formation du silico-titanate de chaux.

La densité des cristaux de sphène artificiel est 3,45, celle des cristaux de sphène naturel est 3,4 à 3,6.

Les cristaux que l'on obtient le plus facilement volumineux sont des prismes obliques à base rhombe. On peut constater, par des mesures précises, l'identité des cristaux artificiels et naturels.

Le cristal mesuré est un prisme assez long terminé par un pointement. Les pans *m* du prisme, quoique striés obliquement, réfléchissent bien la lumière. Le pointement est complet, mais il n'y a qu'une face $b^{\frac{1}{2}}$ de miroitante. Les lectures faites sur le goniomètre ont donné :

m m	113°,20′	113°,40′	113°,30′

M. Des Cloizeaux a trouvé, pour le sphène naturel, *m m* 113°30′.

mb $\frac{1}{2}$	84°	84°,20′.

Ce dernier angle est de 84°30′ dans les cristaux naturels.

Toutes les fois que l'opération marche avec régularité et que l'acide titanique est pur, les cristaux ont pour forme dominante le prisme clinorhombique de 113°30′. Les impuretés de l'acide titanique, mais surtout la présence du sesquioxyde de titane, favorisent la production de cristaux maclés; le sphène préparé avec le rutile naturel est maclé; le sphène violet, préparé avec le sesquioxyde de titane dans un vase en charbon de cornue, est maclé comme la greenovite.

On trouve dans la nature le sphène implanté dans d'autres cristaux, tels que le calcaire spathique, la périkline et le quartz qui tapissent les cavités des roches cristallines. Ce sphène est souvent, comme l'anatase, recouvert d'une grande quantité de chlorite. L'association du sphène et du fer titané, et surtout celle du sphène et du rutile, est digne d'attention; certains échantillons du mont Orsino (Saint-Gothard) rappelant, par la disposition des cristaux sur le rutile rongé, le sphène que j'ai obtenu en chauffant ensemble de la silice, du rutile et du chlorure de calcium.

Le sphène artificiel ne paraît pas être pyroélectrique.

Pérowskite. A la température rouge, la vapeur d'eau détruit rapidement le sphène baigné par du chlorure de calcium. Pour réaliser facilement la préparation du titanate de chaux par cette méthode, on fait au rouge, dans une capsule de platine, un mélange d'acide titanique, de silice et de chlorure de calcium, puis on le soumet au rouge vif à l'action d'un

courant d'acide carbonique saturé de vapeur d'eau à 50 degrés, ou d'un courant d'air chargé de vapeur d'eau et d'acide chlorhydrique par son passage dans un tube de Liebig contenant de l'acide chlorhydrique bouillant à 110°. Des traitements successifs par l'acide chlorhydrique faible et la potasse liquide séparent de la gangue des cristaux exempts de silice, auxquels l'analyse assigne la composition de la pérowskite. Le sphène qui échappe à la décomposition présente quelquefois des traces légères d'érosion, mais jamais le titanate de chaux n'y adhère.

Le titanate de chaux, préparé aux dépens du sphène, est toujours en cristaux d'un jaune légèrement ambré et d'un éclat gras assez vif. Des mesures nombreuses ont montré que la forme de ces cristaux était très-voisine du cube. L'examen optique des cristaux établit que, comme pour les cristaux naturels, la forme cubique n'est qu'apparente. La lumière polarisée parallèle est dépolarisée par son passage dans ces cristaux, quelle que soit l'orientation des sections principales des cristaux et de l'analyseur.

La densité de la pérowskite artificielle est 4.

Ce qui caractérise cette reproduction de la pérowskite, c'est sa formation régulière aux dépens d'un autre minéral. En effet, le bain en fusion dans lequel se forment ou s'accroisent les cristaux de sphène, peut donner des cristaux de pérowskite en le plaçant dans une atmosphère légèrement humide, et des cristaux de rutile si l'atmosphère vient à renfermer beaucoup d'acide chlorhydrique. L'influence du milieu gazeux sur ces reproductions est très-propre à mettre en évidence le rôle considérable qu'ont dû jouer les gaz lors de la cristallisation des minéraux d'origine ignée.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur le dosage de la magnésie et des alcalis, par M. C. RUBE (1).

On pèse la magnésie et les alcalis, de préférence à l'état de sulfates; on reprend par l'eau et on partage la liqueur en deux parties égales. Dans l'une d'elles, on détermine la magnésie à l'état de pyrophosphate, et dans l'autre la potasse à l'état de chloroplatinate; la soude est dosée par différence.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIV, p. 117. (1865.) N° 2.

Ce procédé, dû à M. Scheerer, peut être modifié de la façon suivante : on traite la totalité des sulfates, repris par l'eau, par le chlorure de platine pour précipiter la potasse; puis, après avoir filtré, évaporé et repris par l'eau, on ajoute à la liqueur claire du sel ammoniac pour précipiter l'excès de chlorure de platine, et, dans la liqueur filtrée, on précipite la magnésie par le phosphate de soude et l'on dose, comme ci-dessus, la soude par différence.

Dosage des minerais de zinc, par M. Lucien MATHELINI (1).

On se sert d'un cylindre en terre réfractaire dans lequel, par une ouverture latérale, on introduit une pipe qu'on peut fermer par un couvercle. On chauffe au moyen de la lampe de Bunsen à trois jets.

Le minerai pesé est introduit dans le fourneau de la pipe; on grille en faisant passer un courant d'air par la queue de la pipe.

Tous les sulfures métalliques sont réduits à l'état d'oxydes; on pèse de nouveau, puis on fait passer un courant de gaz de l'éclairage qui réduit le zinc à l'état métallique; celui-ci se volatilise; on grille une seconde fois en faisant repasser un courant d'air; tous les métaux étrangers reviennent à l'état d'oxydes; on pèse une troisième fois, la différence de la deuxième et de la troisième pesée donne le poids d'oxyde de zinc et, par conséquent, de zinc contenu dans le minerai. Ce procédé est en réalité celui de Berthier.

CHIMIE ORGANIQUE.

Note sur le méthyle-benzyle, par MM. R. FITTIG et E. GLINZER (2).

On sait que MM. Fittig et Tollens ont démontré, il y a quelque temps, l'identité du toluène avec le méthyle-phényle (3). Ayant constaté des différences entre l'éthyle-phényle et le xylène, ils ont émis l'opinion que ce dernier carbure d'hydrogène était probablement identique avec le méthyle-benzyle

$$\left.\begin{matrix} C^7H^7 \\ C\,H^3 \end{matrix}\right\}.$$

(1) *Bulletin de l'Académie des sciences de Belgique.*

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIII, p. 47. [Nouv. sér., t. LVII.] Janvier 1865.

(3) *Bulletin de la Soc. chim.*, nouvelle série, t. III, p. 132 (1865).

Cette supposition a été vérifiée par l'expérience. Du toluol bromé (bromure de benzyle) C^5H^7Br, (bouillant à 180°) et de l'iodure de méthyle CH^3I ayant été décomposés par le sodium, on a obtenu du méthyle-benzyle

$$\left.\begin{matrix} C^7H^7 \\ C\ H^3 \end{matrix}\right\},$$

qui est très-différent de son isomère l'éthyle-phényle

$$\left.\begin{matrix} (C^6H^5) \\ (C^2H^5) \end{matrix}\right\}.$$

Il bout à 139°, par conséquent à 6° au-dessus du point d'ébullition de ce dernier; sa densité à 19° est égale à 0,8621. Ces nombres sont identiques avec ceux que M. Beilstein a obtenus pour le xylène. On peut par conséquent conclure à l'identité du xylène et du méthyle-benzyle. Ce dernier forme avec l'acide sulfurique un acide dont le sel de baryte cristallise sous des formes identiques avec celles du xylosulfate barytique. Traité par l'acide azotique à froid, il donne un mélange d'un composé mononitré liquide et d'un composé dinitré solide, comme le fait le xylol lui-même.

Le dinitro-méthyle-benzyle se sépare de sa solution alcoolique en prismes rhomboïdaux obliques, fusibles à 93°. On a obtenu, indépendamment de ces cristaux, de longs prismes fusibles à 123°,5 et possédant la même composition.

L'éthyle-benzyle

$$\left.\begin{matrix} C^7H^7 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\},$$

préparé par le même procédé que le méthyle-benzyle, bout à 150°, et ne paraît pas être identique avec le cumène.

Sur les composés organo-métalliques de l'aluminium, par MM. G. B. BUCKTON et W. ODLING (1).

Jusque dans ces derniers temps, on a représenté la composition du chlorure d'aluminium par la formule Al^2Cl^3, ou si l'on adopte pour l'aluminium le poids atomique élevé, tel qu'il résulte de la chaleur spécifique, par la formule $AlCl^3$. Mais depuis les expériences de MM. H. Deville et Troost sur les densités de vapeur des chlorures aluminique et ferrique, beaucoup de chimistes ont adopté la formule Al^2Cl^6, et ont par conséquent doublé les formules de la série

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e sér., t. IV, p. 492 (1865).

entière des composés aluminiques. Dans l'opinion des auteurs, les faits actuellement connus paraissent insuffisants pour adopter l'une ou l'autre série de formules, et ils ont pensé que l'examen des composés organo-métalliques de l'aluminium pourrait jeter quelque lumière sur la constitution des composés aluminiques, et par conséquent sur la place qu'il convient d'assigner à l'aluminium dans une classification naturelle des éléments et aussi sur les formules moléculaires des composés chromiques, ferriques, cuivreux et, peut-être, mercureux, et par conséquent sur la loi des nombres pairs de Laurent et Gerhardt. D'autre part, cette étude pouvait fournir de nouveaux et importants documents pour servir à l'histoire des composés organo-métalliques en général.

Dans son admirable Mémoire sur les composés organo-métalliques de l'étain, M. Cahours a fait incidemment la remarque que l'aluminium est attaqué par les iodures de méthyle et d'éthyle, entre 100 et 130°, et que le produit éthylé brut réagit énergiquement sur le zinc-éthyle en donnant naissance à un liquide très-inflammable qui devrait être, sans doute, l'aluminium-éthyle.

Les auteurs ont réussi à obtenir l'aluminium-méthyle et l'aluminium-éthyle purs en faisant réagir sur l'aluminium le mercure-méthyle et le mercure-éthyle, à la température de 100°. On savait, en effet, par les expériences de MM. Frankland et Duppa, que ces composés organo-mercuriques se prêtent à ces décompositions; ils sont facilement convertis en zinc-méthyle et en zinc-éthyle.

Aluminium-éthyle. — Du mercure-éthyle a été chauffé pendant quelques heures au bain-marie, dans des tubes scellés, avec un excès d'aluminium en feuilles, jusqu'à déplacement complet du mercure. Le liquide ayant été distillé sur de l'aluminium et rectifié dans un courant d'hydrogène, on a obtenu l'aluminium-éthyle pur, bouillant d'une manière constante à 194°.

$$Al^2 + 3(HgEt^2) = 3Hg + 2(AlEt^3) \text{ ou } + Al^2Et^6 \text{ (1).}$$

L'aluminium-éthyle est un liquide incolore, mobile, qui ne se solidifie pas à — 18°. Exposé à l'air, il répand des fumées épaisses, et s'enflamme même spontanément lorsqu'il est en couches minces. Il brûle avec une flamme bleuâtre bordée de vert. Sa densité de vapeur, déterminée à 234° par le procédé de Gay-Lussac, a été trouvée égale à 4,5; la densité théorique calculée d'après la formule $AlEt^3$ est 3,9,

(1) Hg = 200.

et celle qui correspond à la formule Al^2Et^6 est 7,8. Il en résulte que l'aluminium-éthyle doit être représenté par la formule moléculaire simple $AlEt^3$; car la différence entre le nombre expérimental 4,5 et le nombre théorique 3,9 est due sans doute à la facilité extrême avec laquelle ce composé s'oxyde.

L'eau décompose l'aluminium-éthyle avec une violence extraordinaire. L'iode agit sur lui de manière à produire des dérivés iodés et de l'iodure d'éthyle. L'oxygène de l'air sec est simplement absorbé de manière à former un corps analogue, en apparence, au dioxyéthide borique.

Aluminium-méthyle. — Ce composé a été obtenu par un procédé complétement analogue à celui qui a fourni l'aluminium-éthyle. Lorsqu'on chauffe le mercure-méthyle au bain-marie avec des lames d'aluminium, le mercure est déplacé avec plus de facilité encore que dans le cas du mercure-éthyle. Après une seule distillation on a obtenu l'aluminium-méthyle sous forme d'un liquide incolore, mobile, bouillant d'une manière constante à 130°, et se solidifiant à quelques degrés au-dessus de 0° en une belle masse cristalline transparente. Exposé à l'air, il prend feu spontanément et brûle avec une flamme fuligineuse en produisant des flocons d'alumine salis par du noir de fumée.

Trois densités de vapeur prises aux températures de 240, 230 et 220°, la dernière avec de l'hydrogène dans le tube, ont donné les nombres 2,80 — 2,80 et 2,81, qui s'accordent sensiblement avec la densité de vapeur théorique 2,5 calculée d'après la formule $AlCl^3$. Mais cette densité de vapeur s'accroît très-rapidement lorsque la température décroît, particularité qui a été observée aussi par M. Frankland dans le cas du bore-méthyle. Ainsi trois déterminations de densité de vapeur prises à 163, 160 et 162, la dernière avec de l'hydrogène dans le tube, ont donné les nombres 4,1 — 4,1,3 et 9, tandis que deux déterminations faites au point d'ébullition de l'aluminium-méthyle, avec de l'hydrogène dans le tube, suivant la recommandation de MM. Playfair et Wanklyn, ont donné les nombres 4,36 et 4,40, qui se rapprochent de la densité de vapeur théorique 5,0 calculée d'après la formule Al^2Me^6. Ainsi l'aluminium-méthyle paraît appartenir à cette classe de corps dont les densités de vapeur sont anomales dans certaines circonstances, soit parce que ces corps peuvent présenter deux états moléculaires de condensation, soit parce que leurs vapeurs n'acquièrent leur élasticité parfaite que lorsqu'elles sont portées à une température très-élevée au-dessus des points d'ébullition de leurs liquides. On peut se demander en conséquence si l'unique densité de vapeur observée pour chlorure d'alu-

minium correspond à la densité de vapeur élevée de l'aluminium-méthyle, et si ces deux densités de vapeur ne sont pas anomales, en conséquence impropres à servir de base à la détermination des formules générales des composés aluminiques (1).

Recherches sur les radicaux organo-métalliques,
par M. Aug. CAHOURS (2).

On trouve dans les *Annales de Chimie et de Physique*, IVe série, t. III, p. 473 (1864), un résumé des recherches entreprises par M. le baron d'Œfele, dans le laboratoire de M. Kolbe, relativement à l'action réciproque des éthers iodhydrique et sulfhydrique de la série vinique.

Dans ce travail, M. d'Œfele signale la formation d'un composé fort curieux qui résulte de l'union des deux substances mises en présence, chacune d'elles se soudant équivalent à équivalent pour engendrer une molécule unique :

$$S^2\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right. + \begin{matrix}C^4H^5\\I\end{matrix} = S^2\left\{\begin{matrix}(C^4H^5)^3\\I\end{matrix}\right.$$

dont la composition se rapporte au type

$$S^2X^4,$$

qui présente, relativement aux combinaisons du soufre, sinon le maximum de saturation, du moins le maximum de stabilité.

Fait-on agir l'oxyde d'argent sur le corps précédent, ce dernier échange son iode contre une quantité d'oxygène équivalente pour fournir le composé

$$S^2(C^4H^5)^3O,$$

dont les propriétés alcalines excessivement énergiques sont entièrement comparables à celles de la potasse et de la soude. Le terme

$$S^2(C^4H^5)^3,$$

qui n'est pas saturé, tend, on le comprend facilement, à fixer une molécule d'un corps simple, oxygène, chlore, brome, etc., pour rentrer dans le groupement

$$S^2X^4,$$

jouant de la sorte le rôle d'un véritable radical.

(1) La densité de vapeur du chlorure d'aluminium a été déterminée par MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost à deux températures différentes, 350 et 440°, par cinq expériences concordantes qui ont donné pour moyenne 9,35. La densité calculée est 9,27 ($Al^2Cl^3 = 2$ vol.) (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., t. LVIII, p. 257.) On doit admettre, d'après ces expériences, que le coëfficient de dilatation du chlorure d'aluminium ne varie pas avec la température. F. L.

(2) *Comptes rendus*, t. LX, p. 620 et 1147 (1865). (L'auteur a fait des additions.)

Remplace-t-on l'oxyde d'argent par l'un quelconque de ses sels, on voit naître de véritables composés salins dont on peut exprimer la composition par la formule générale

$$S^2(C^4H^5)^3O,A,$$

A représentant un acide quelconque.

Les résultats fort originaux consignés dans le travail de M. d'Œfele acquièrent un grand intérêt par la généralisation qu'on peut leur donner.

On sait en effet, par les recherches importantes de M. Wöhler, que le tellurure d'éthyle,

$$Te^2E^2,$$

correspondant à l'éther sulfhydrique, peut être considéré comme un véritable radical susceptible de s'unir à deux molécules d'un corps simple pour donner naissance à des composés appartenant au groupement

$$Te^2X^4,$$

auquel correspond l'acide tellureux.

Le composé

$$Te^2E^2O^2,$$

qui résulte de la fixation de 2 équivalents d'oxygène par le tellurure d'éthyle, et qu'on peut rapporter à ce groupement, jouirait, d'après cet éminent chimiste, de propriétés basiques et formerait des sels en s'associant 2 équivalents d'acide.

Or, des faits observés par M. Wöhler d'une part, et par M. d'Œfele d'autre part, on pouvait conclure que

$$S^2Me^2, \quad S^2E^2, \quad S^2Pr^2, \quad \text{etc.},$$

seraient susceptibles de s'unir, soit à 2 équivalents de chlore, brome, oxygène, etc., pour former des composés rentrant dans le groupement

$$S^2X^4,$$

soit aux groupements équivalents BrH, IH, MeBr, MeI, EBr, EI, etc., pour engendrer des produits semblables, et que pareillement

$$Te^2Me^2, \quad Te^2E^2, \quad \text{etc., etc.},$$

devraient s'unir à MeBr, MeI, EBr, EI, etc., pour former des composés appartenant au groupement

$$Te^2X^4.$$

C'est ce que l'expérience a pleinement confirmé.

Partant de cette idée, j'avais été conduit à admettre que par l'union

du mercaptan avec l'iodure d'éthyle, ou du sulfure d'éthyle avec de l'acide iodhydrique, on devrait donner naissance au composé

$$S^2\left\{\begin{matrix}E^2\\H\\I\end{matrix}\right.$$

qu'on pourrait considérer comme l'iodure d'un nouveau radical

$$S^2\left\{\begin{matrix}E^2\\H\end{matrix}\right. .$$

Malheureusement les choses ne se passent pas de la sorte; dans le premier cas il y a séparation d'acide iodhydrique, et dans le second production de mercaptan avec formation de la triéthylsulfine qui prend naissance, ainsi que nous avons vu plus haut, dans l'action réciproque des éthers iodhydrique et sulfhydrique.

C'est ce qu'expriment les deux équations suivantes :

$$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}S^2 + 2\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\I\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\\I\end{matrix}\right\}S^2 + IH$$

$$2\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}S^2 + IH = \left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\\I\end{matrix}\right\}S^2 + \left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}S^2.$$

Le bromure d'éthyle se comporte avec le sulfure d'éthyle de la même manière que l'iodure, seulement l'action est plus lente; on obtient un bromure cristallisable en belles aiguilles, mais très-déliquescent. Celui-ci donne avec le bichlorure de platine de beaux prismes orangés.

Le chlorure d'éthyle chauffé pendant 60 heures au bain-marie dans des tubes scellés, avec du sulfure d'éthyle, n'a donné que des traces de chlorure de triéthylsulfine.

Enfin les iodures de méthyle et d'amyle, chauffés en vases clos au bain-marie avec du sulfure d'éthyle, fournissent de belles combinaisons cristallisées analogues à l'iodure de triéthylsulfine, dans lequel 1 équivalent d'éthyle se trouve remplacé par 1 équivalent de méthyle ou d'amyle. L'intervention des autres iodures de la série des alcools déterminerait sans nul doute la formation de composés semblables.

En se basant sur les analogies si étroites que présentent les termes correspondants de la grande famille des alcools, on pouvait conclure que le sulfure de méthyle se comporterait de la même manière que le sulfure d'éthyle, et qu'en raison de sa plus grande simplicité de

composition il fournirait des résultats encore plus nets : l'expérience a pleinement réalisé ces prévisions.

Introduit-on dans un tube de verre fermé par une de ses extrémités 15 à 20 centimètres cubes de sulfure de méthyle et un volume environ moitié moindre d'eau distillée, puis fait-on arriver dans ce liquide, par un tube effilé, du brome goutte à goutte, la couleur de ce dernier disparaît par l'agitation, en même temps qu'on observe une réaction assez vive. Si l'on arrête l'addition du brome alors que la décoloration cesse de se produire, on obtient une masse cristalline d'un jaune rougeâtre que quelques gouttes de sulfure de méthyle décolorent complétement. Ce produit est très-soluble dans l'eau, déliquescent, et fournit une dissolution incolore qui, placée sous le récipient de la machine pneumatique à côté d'un vase renfermant de l'acide sulfurique, laisse déposer de beaux cristaux octaédriques d'un jaune d'ambre, transparents et doués de beaucoup d'éclat.

L'analyse assigne à ce produit la formule :

$$S^2\begin{cases}Me^2\\Br^2\end{cases}$$

L'oxyde d'argent hydraté le décompose en fournissant l'oxyde correspondant.

$$S^2\begin{cases}Me^2\\O^2\end{cases}$$

qui est entièrement neutre aux réactifs colorés.

Le chlore parait se comporter de la même manière, mais il faut apporter ici beaucoup de précautions pour éviter la destruction de la matière par suite d'une réaction très-énergique.

L'iodure de méthyle agit énergiquement sur le sulfure de méthyle. La réaction s'accomplit entièrement à froid dans l'espace de quelques heures, et l'on obtient une masse blanche cristallisée qui se dissout moyennement dans l'eau froide, en assez forte proportion dans l'eau bouillante, et qui se sépare par une évaporation lente de sa dissolution, sous la forme de prismes d'un volume considérable et d'une grande beauté. Ces cristaux, qui sont tout à fait incolores et doués de beaucoup d'éclat, se colorent, rapidement en brun sous l'influence de la lumière.

La composition de ce produit est exprimée par la formule :

$$S^2\begin{cases}Me^3\\I\end{cases}$$

L'oxyde d'argent, récemment précipité, décompose sa dissolution

avec séparation d'iodure d'argent et formation de l'oxyde correspondant

$$S^2\left\{\begin{matrix}Me^3\\O\end{matrix}\right.$$

qui jouit de propriétés alcalines excessivement énergiques. La solution de cet oxyde présente en effet la causticité de la potasse et de la soude et jouit de propriétés entièrement analogues. La liqueur saturée par l'acide chlorhydrique fournit par l'évaporation des prismes incolores, déliquescents, dont la solution est abondamment précipitée par le bichlorure de platine. Repris par l'eau bouillante, ce précipité se redissout et laisse déposer par un refroidissement lent de beaux prismes orangés dont la composition est exprimée par la formule :

$$S^2\left\{\begin{matrix}Me\\MeCl,PtCl^2\\Me\end{matrix}\right.$$

Le chlorure d'or et le bichlorure de mercure donnent naissance à des produits analogues qui cristallisent très-nettement.

Ce même iodure, traité par un sel d'argent quelconque, fournit un composé correspondant, cristallisant toujours sous des formes très-nettes, mais presque toujours déliquescent, ce qui rend très-difficile la conservation de ces produits et leur préparation dans un état convenable pour l'analyse.

Fait-on agir l'iodure d'éthyle sur le sulfure de méthyle, des phénomènes semblables aux précédents se produisent, et l'on obtient le composé

$$S^2\left\{\begin{matrix}Me^2\\Et\\I\end{matrix}\right.$$

lequel, à l'aide de réactions analogues à celles que nous venons de décrire, donne un oxyde, un chlorure, un chloroplatinate et des sels bien définis.

Met-on maintenant en présence de l'iodure de méthyle et du tellurure de méthyle, il se manifeste une action bien plus violente qu'avec le sulfure, et bientôt les deux liquides se prennent en une masse cristalline très-peu soluble dans l'eau, mais se dissolvant assez bien dans l'alcool. L'action de l'oxyde d'argent sur ce composé donne, indépendamment de l'iodure de ce métal, un produit fortement alcalin qui se dissout facilement dans l'eau. Celui-ci, traité par l'acide chlorhydrique et le bichlorure de platine, laisse déposer un beau produit cristallisé de couleur orangée parfaitement isomorphe avec celui que

fournit le sulfure de méthyle, et dont la composition est exprimée par la formule :

$$Te^2\begin{cases}Me\\ MeCl,PtCl^2\\ Me\end{cases}$$

L'éther tellurhydrique ordinaire, traité par l'iodure d'éthyle, fournit des résultats semblables; il n'y a de différence que dans l'énergie de l'action. Il en est de même des séléniures de méthyle et d'éthyle à l'égard des iodures de méthyle et d'éthyle. J'ai confirmé par l'expérience ce résultat qui pouvait être prévu, d'après ce que je viens de rapporter, en ce qui concerne les sulfures de méthyle et d'éthyle.

On voit donc, en résumé, que la loi relative à la saturation que je me suis efforcé d'établir dans mon grand travail sur les radicaux organo-métalliques, reçoit encore ici la plus complète confirmation. Les sulfures, séléniures et tellurures dérivés des divers alcools dans lesquels le soufre et ses analogues ne sont pas saturés, pouvant fixer soit R^2, soit RR', pour se transformer en des composés de la forme

$$S^2X^4,\quad Se^2X^4,\quad Te^2X^4,$$

deviennent dès lors susceptibles, lorsqu'on les place dans des conditions où la fixation de ces éléments, peut s'effectuer, de fonctionner à la manière de véritables radicaux.

J'ai répété les mêmes réactions à l'égard du sulfure de méthyle, et j'ai pu m'assurer que les résultats obtenus dans ces circonstances sont entièrement analogues.

Fait-on arriver, en effet, un courant de gaz iodhydrique sec dans du sulfure de méthyle refroidi par un mélange de glace et de sel, on observe la formation d'une belle combinaison cristallisée que l'eau détruit en régénérant les principes constituants. Chauffé en vase clos, ce composé se scinde en mercaptan méthylique et en iodure de triméthylsulfine.

L'acide bromhydrique réagit de la même manière sur le sulfure de méthyle, quoique plus difficilement, et fournit des résultats analogues. Ces réactions peuvent facilement s'exprimer au moyen des équations :

$$2\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\ C^2H^3\end{matrix}\right\}S^2 + IH = \left.\begin{matrix}C^2H^3\\ H\end{matrix}\right\}S^2 + \left.\begin{matrix}(C^2H^3)^3\\ I\end{matrix}\right\}S^2,$$

$$2\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\ C^2H^3\end{matrix}\right\}S^2 + BrH = \left.\begin{matrix}C^2H^3\\ H\end{matrix}\right\}S^2 + \left.\begin{matrix}(C^2H^3)^3\\ Br\end{matrix}\right\}S^2.$$

Afin de compléter cette étude il était intéressant de rechercher la nature des phénomènes qui sont susceptibles de se produire, dans

l'action réciproque de l'acide iodhydrique et des divers mercaptans.

Le mercaptan éthylique absorbe rapidement le gaz iodhydrique lorsqu'on a le soin de disposer le tube qui contient le liquide dans une éprouvette renfermant du sel et et de la glace pilée. Sort-on le tube du mélange réfrigérant, on voit le gaz iodhydrique se dégager progressivement. Ferme-t-on le tube à la lampe et le maintient-on pendant 24 heures à 100°, des cristaux se déposent graduellement contre ses parois, et lorsqu'on brise la pointe, du gaz sulfhydrique se dégage en abondance en même temps qu'on observe la formation d'une proportion notable d'iodure de triéthylsulfine. Cette réaction s'explique facilement au moyen de l'équation :

$$3\left[\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}S^2\right] + IH = \left.\begin{matrix}(C^4H^5)^3\\I\end{matrix}\right\}S^2 + 4HS.$$

Le mercaptan méthylique se comporte d'une manière entièrement analogue. La réaction se traduit comme précédemment par l'équation

$$3\left[\left.\begin{matrix}C^2H^3\\H\end{matrix}\right\}S^2\right] + IH = \left.\begin{matrix}(C^2H^3)^3\\I\end{matrix}\right\}S^2 + 4HS.$$

Le sulfure d'allyle, chauffé en vase clos au bain-marie avec de l'iodure de méthyle, donne naissance à de beaux cristaux prismatiques, solubles dans l'eau, qui sont l'iodure d'un radical analogue à la triéthylsulfine et que nous désignerons sous le nom de *triallylsulfine*. Décomposé par l'oxyde d'argent en présence de l'eau, cet iodure donne une liqueur fortement alcaline. Le chlorure correspondant donne avec le bichlorure de platine un composé qui se sépare de sa dissolution sous la forme de prismes orangés dont la composition est analogue à celle des substances fournies par le méthyle et l'éthyle.

On voit par tout ce qui précède que le soufre présente une très-grande tendance à former avec les radicaux des différentes séries alcooliques, des composés de la forme

$$S^2\left\{\begin{matrix}X^3\\R\end{matrix}\right.$$

correspondant à l'acide sulfureux où à la combinaison hypothétique

$$S^2H^4,$$

dans laquelle 3 équivalents d'hydrogène seraient remplacés par des radicaux alcooliques, tandis que le quatrième le serait par un radical métalloïdique, chlore, brome, iode, oxygène, etc.

Ces produits s'obtiennent, soit qu'on fasse agir un éther iodhydrique sur le sulfure correspondant ou sur tout autre sulfure alcoolique ana-

logue, soit qu'on remplace le sulfure par son mercaptan ou l'iodure alcoolique par l'acide iodhydrique libre. Dans le premier cas il y a soudure pure et simple des deux substances mises en présence, dans le second, il y a formation du même produit avec séparation d'acide iodhydrique, et dans le troisième cas production de cette même substance avec mise en liberté de mercaptan, lequel, au contact de l'acide iodhydrique, engendre à son tour de l'acide sulfhydrique.

Il devenait intéressant de rechercher la manière dont se comporteraient les bromures ou iodures des radicaux diatomiques ou triatomiques avec les sulfures des radicaux alcooliques. Le sulfure d'éthyle est à peine attaqué par ces composés; il n'en est pas de même du sulfure de méthyle, qui se prête parfaitement bien à ces sortes de réactions.

La liqueur des Hollandais bromée, le bromoforme et quelques autres produits analogues agissent, en effet, progressivement, à la chaleur du bain-marie, sur le sulfure de méthyle, en donnant naissance à des composés définis et nettement cristallisés.

Lorsqu'on chauffe à 100° dans des tubes scellés à la lampe un mélange de 1 volume de liqueur des Hollandais bromée et de 2 volumes de sulfure de méthyle, on voit bientôt de petits cristaux blancs se déposer contre les parois du tube, et si les matières sont employées en proportions atomiques, le mélange finit par se solidifier complétement. On reprend alors le contenu des tubes par de l'eau froide, dans laquelle le produit de la réaction se dissout très-facilement, tandis que l'excès des matières réagissantes se sépare à l'état huileux. La solution aqueuse étant évaporée sous le récipient de la machine pneumatique, laisse déposer des cristaux incolores, très-nettement définis. Ceux-ci, soigneusement dessséchés, donnent à l'analyse des nombres qui conduisent à la formule :

$$C^{12}H^{16}Br^2S^4 = \left.\begin{matrix}(C^2H^3)^4\\(C^4H^4)''\\Br^2\end{matrix}\right\}S^4.$$

La formation de ce produit, analogue à celle de l'iodure de triéthylsulfine, s'explique par l'union pure et simple des deux substances mises en présence. En effet, on a

$$2\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right\}S^2 + C^4H^4Br^2 = C^{12}H^{16}Br^2S^4.$$

Ce produit est déliquescent; l'eau chaude le dissout en toutes proportions, l'alcool concentré le dissout moins bien. Il est insoluble dans

l'éther; aussi le précipite-t-on sous forme de petits prismes blancs lorsqu'on ajoute un excès d'éther à la solution alcoolique.

Sa dissolution aqueuse, traitée par un sel d'argent, donne un précipité volumineux de bromure, tandis que la liqueur filtrée, amenée à un grand état de concentration, laisse déposer de petits cristaux qui généralement sont déliquescents.

L'oxyde d'argent récemment précipité, étant agité avec la solution aqueuse, donne du bromure d'argent et une liqueur fortement alcaline. Celle-ci, lorsquelle est moyennement concentrée, perce les filtres et attaque la peau comme une solution de potasse. Sa composition peut être représentée par la formule :

$$\left.\begin{matrix}(C^2H^3)^4\\(C^4H^4)''\\O^2\end{matrix}\right\}S^4.$$

Neutralisée par l'acide chlorhydrique, elle donne un chlorure cristallisable et déliquescent qui fournit par son mélange avec une dissolution de bichlorure de platine de beaux cristaux orangés dont la composition est représentée par la formule :

$$\left.\begin{matrix}(C^2H^3)^4\\(C^4H^4)''\end{matrix}\right\}S^4Cl^2.Pt^2Cl^4.$$

La combinaison qui prend naissance dans les circonstances précédentes est donc diatomique et peut être considérée comme dérivant du composé hypothétique

$$S^4H^8,$$

correspondant au type acide sulfureux bi-condensé, dans lequel 4 équivalents d'hydrogène seraient remplacés par 4 équivalents de méthyle, deux autres par 1 molécule du composé de chlore, brome, oxygène, etc.

Le bromure d'éthylène bromé

$$C^4H^3Br^3$$

réagit pareillement à la chaleur du bain-marie sur le sulfure de méthyle et donne de beaux cristaux incolores analogues aux précédents, mais encore plus déliquescents. Le composé qui prend naissance dans cette réaction est triatomique et résulte de l'union d'une molécule du produit bromé précédent avec 3 molécules de sulfure de méthyle; on a

$$3\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right\}S^2\right) + C^4H^3Br^3 = C^{16}H^{21}Br^2S^6 = \left.\begin{matrix}(C^2H^3)^6\\(C^4H^3)'''\\Br^3\end{matrix}\right\}S^6.$$

Traité par l'oxyde d'argent ce produit fournit, par double dé-

composition, du bromure ainsi qu'une substance douée de propriétés alcalines très-énergiques. Cette dernière, neutralisée par l'acide chlorhydrique, forme avec le bichlorure de platine un composé très-nettement cristallisé.

L'iodoforme se dissout en forte proportion dans le sulfure de méthyle et s'en sépare en très-beaux cristaux par l'évaporation spontanée. Enfermée dans des tubes scellés à la lampe, et chauffée au bain-marie, cette solution brunit fortement et laisse déposer une masse cristalline de couleur brunâtre dont la composition est analogue à celle du produit précédent.

Bien que l'oxygène et le soufre présentent dans une foule de circonstances les analogies les plus manifestes et que la plupart des combinaisons formées par ces deux éléments nous offrent des ressemblances considérables au point de vue des fonctions chimiques, il est néanmoins des cas dans lesquels on voit apparaître, relativement aux propriétés moléculaires de ces corps des différences dont il est, quant à présent, impossible de donner la moindre explication.

Ainsi l'acide sulfhydrique et la vapeur aqueuse présentent certes, dans une foule de circonstances, les analogies les plus étroites, et l'histoire des sulfures est, en beaucoup de points, calquée sur celle des oxydes. On peut faire dériver expérimentalement de l'eau les divers alcools et les éthers qui s'y rattachent, de même qu'on peut engendrer à l'aide de l'acide sulfhydrique les mercaptans et les différents éthers sulfhydriques.

Or, si l'on compare les points d'ébullition des différents produits dérivés de l'acide sulfhydrique, on voit qu'à mesure qu'on remplace une ou deux des molécules d'hydrogène qui entrent dans la composition de la molécule composée

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S^2 = 4 \text{ vol.}$$

ceux-ci s'élèvent d'autant plus que l'équivalent de l'hydrocarbure substitué devient de plus en plus complexe, tandis que la même substitution opérée dans la vapeur aqueuse

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2 = 4 \text{ vol.}$$

donne jusqu'à l'introduction du composé C^8H^9 des produits dont le point d'ébullition est inférieur à celui de l'eau; c'est ce qui ressort de l'inspection du tableau suivant :

Eau	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2 = 4$ vol.	bout à 100°	Acide sulfhydrique	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S^2 = 4$ vol.	bout à — 78°
Alcool méthylique	$\left.\begin{matrix}C^2H^3\\H\end{matrix}\right\}O^2 = 4$ vol.	id. + 60°	Mercaptan méthylique	$\left.\begin{matrix}C^2H^3\\H\end{matrix}\right\}S^2 = 4$ vol.	id. + 20°
Éther méthylique	$\left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right\}O^2 = 4$ vol.	id. — 18°	Éther sulfhydrométhylique	$\left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right\}S^2 = 4$ vol.	id. + 41°
Alcool vinique	$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2 = 4$ vol.	id. + 78,5	Mercaptan éthylique	$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}S^2 = 4$ vol.	id. + 63°
Éther vinique	$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2 = 4$ vol.	id. + 35°	Éther sulfhydrique	$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}S^2 = 4$ vol.	id. + 90°
Alcool propylique	$\left.\begin{matrix}C^6H^7\\H\end{matrix}\right\}O^2 = 4$ vol.	id. + 96°	Mercaptan propylique	$\left.\begin{matrix}C^7H^6\\H\end{matrix}\right\}S^2 = 4$ vol.	id. + 73°
Éther propylique	$\left.\begin{matrix}C^6H^7\\C^6H^7\end{matrix}\right\}O^2 = 4$ vol.	id. + 70°	Éther sulfhydropropylique.	$\left.\begin{matrix}C^6H^7\\C^6H^7\end{matrix}\right\}S^2 = 4$ vol.	id. au-dess. de 100°

Ainsi, tandis que dans la série des composés qui dérivent de l'acide sulfhydrique on observe une élévation graduelle du point d'ébullition, à mesure que l'équivalent de l'hydrocarbure substitué à l'hydrogène augmente, ce qui est conforme à la loi générale, on remarque, au contraire, en ce qui concerne les premiers termes de la série des alcools qui dérivent de la vapeur aqueuse, une infériorité très-manifeste dans la température d'ébullition comparativement à celle de ce produit, et ce qu'il y a de plus remarquable encore dans cette circonstance, c'est que le point d'ébullition des éthers correspondants qui résultent de la substitution de 2 molécules des composés

$$C^2H^3, \quad C^4H^5, \quad C^6H^7$$

à 2 molécules d'hydrogène est de beaucoup inférieur à celui de ces alcools eux-mêmes. Il en est de même en ce qui concerne les points d'ébullition des acides sulfurés appartenant au groupe acétique. En effet, tandis qu'on serait en droit de supposer que la substitution de 2 molécules de soufre à 2 molécules d'oxygène dans l'acide acétique élèverait le point d'ébullition de cet acide, on le voit s'abaisser de 27°, résultat contraire à celui que nous présentent les acides carbonique et sulfocarbonique, le premier bouillant à — 78°, tandis que le second bout à + 46°.

Cette remarque est en tout point comparable à celle à laquelle nous sommes conduits par l'examen comparatif des alcools et de leurs mercaptans, tandis que les éthers correspondants nous amènent à une conclusion complétement inverse. Il est impossible, quant à présent, de donner une explication plausible de ces faits, évidemment

très-curieux ; qu'il me soit permis seulement de les enregistrer et d'attirer sur ce point l'attention des physiciens et des chimistes.

En partant des idées que j'ai émises relativement à la saturation, dans mon travail sur les radicaux organo-métalliques, et que les expériences précédentes confirment de la manière la plus complète, on pouvait prédire que les composés

$$\mathrm{Az}\begin{cases}C^2\\H\end{cases} \quad \text{et} \quad \mathrm{Az}\begin{cases}(C^2O^2)''\\H\end{cases}$$

Ac. cyanhydrique. Ac. cyanique.

appartenant au type ammoniaque (qui représente pour les combinaisons de l'azote, sinon le maximum de saturation, du moins le maximum de stabilité) seraient susceptibles de s'assimiler, dans des circonstances convenables, deux molécules d'un corps simple, oxygène, chlore, brome, iode ou leur équivalent

$$\mathrm{HCl}, \quad \mathrm{HBr}, \quad \mathrm{HI}$$

pour engendrer des composés correspondant au produit limite

$$\mathrm{AzX^5}.$$

On pouvait prédire également que les éthers dérivés de ces composés, par la substitution d'un radical alcoolique quelconque à l'hydrogène qu'ils renferment, se comporteraient d'une manière analogue.

Or M. Wöhler a fait connaître, il y a déjà de longues années, une combinaison définie d'acide cyanique et d'acide chlorhydrique :

$$\mathrm{Az}\begin{cases}(C^2O^2)''\\H\end{cases},\mathrm{HCl},$$

et M. Gal, dans un travail intéressant, encore inédit, vient de réaliser la formation d'une série de combinaisons très-nettement cristallisées résultant de l'union d'une molécule d'acide chlorhydrique ou bromhydrique avec les acides cyanhydrique et cyanique ainsi qu'avec les différents éthers qui dérivent de ces composés. On sait, en outre, que l'éther méthylcyanhydrique [illegible] peut fixer directement du brome.

Il y a tout [illegible] lieu de croire d'après cela que l'acide cyanhydrique, placé dans des conditions convenables, doit fixer Br^2 pour engendrer le composé

$$\mathrm{Az}\begin{cases}C^2\\H\end{cases},\mathrm{Br^2};$$

lequel se dédoublerait sous l'influence de la chaleur en

$$\mathrm{HBr} + \mathrm{Az}\begin{cases}C^2\\Br\end{cases}$$

et que pareillement l'éther méthylcyanhydrique et ses homologues donneraient

$$Az\begin{cases}C^2\\C^{2m}H^{2m+1}Br^2\end{cases}$$

qui se dédoublerait à son tour en

$$C^{2m}H^{2m+1}Br + Az\begin{cases}C^2\\Br\end{cases}.$$

Ce principe de la saturation permet donc de prévoir la formation d'un nombre considérable de composés qu'on ne saurait cependant pas réaliser tous, en raison de la grande instabilité de la plupart de ces produits.

C'est en vertu des mêmes principes qu'on peut opérer la transformation successive de l'acétylène en gaz oléfiant et hydrure d'éthyle et qu'on peut fixer sur l'allyle $C^{12}H^{10}$ (4 vol.) 2 équivalents d'acide bromhydrique ou 4 équivalents de brome pour obtenir les composés :

$$C^{12}H^{10},2HBr \quad \text{et} \quad C^{12}H^{10}Br^4,$$

ainsi que l'a réalisé dernièrement M. Wurtz dans un travail fort remarquable.

Ces composés se rapportent tous à la formule générale

$$C^2X^4(C^{2m}H^{2m})$$

qui comprend les différents homologues de

$$C^2X^4,$$

composé qui représente la limite de saturation pour les combinaisons du carbone.

Action du sodium sur l'aldéhyde valérique, par M. A. BORODIN (1).

Le sodium, en agissant sur l'aldéhyde valérique, en élimine de l'hydrogène et s'y substitue ; la substance sodée qui prend ainsi naissance est un mélange et non un produit unique de substitution. L'eau décompose le résultat de cette action, et parmi les produits de décomposition on ne trouve ni l'hydrure de valéryle, ni un isomère ou un polymère de ce corps, ce qui éloigne l'idée de l'existence d'un valérylure de sodium dans le mélange. Les produits de décomposition par

(1) *Bulletin de l'Académie de Saint-Pétersbourg*, t. VII. — *Journal für praktische Chemie*, t. XCIII, p. 425 (1864), N° 23.

l'eau sont : de la soude caustique, du valérate de soude, de l'alcool amylique et deux nouveaux corps qui ont pour composition :

$$G^{10}H^{22}O \text{ et } G^{10}H^{18}O.$$

L'acide valérique prend naissance aux dépens de l'oxygène contenu dans l'aldéhyde valérique elle-même et n'est pas un produit d'oxydation de ce corps à l'air.

Le composé $G^{10}H^{22}O$ est un alcool monoatomique qui est identique ou isomérique avec l'alcool rutique ou caprique.

Quant au composé $G^{10}H^{18}O$, c'est un corps dont la nature chimique n'est pas encore bien déterminée; il paraît renfermer de l'hydrogène susceptible d'être remplacé par du sodium.

Sur la nature de l'acide salylique, par MM. E. REINCHENBACH et F. BEILSTEIN (1).

En décomposant le chlorure de salicyle par l'eau, M. Chiozza a obtenu un acide possédant la composition de l'acide monochlorobenzoïque. MM. Limpricht et N. Uslar ont indiqué plus tard que l'acide dérivé du chlorure de salicyle diffère de l'acide monochlorobenzoïque proprement dit; MM. Kolbe et Lautemann ont nommé le premier acide *chlorosalylique*, et, ayant réussi à y remplacer le chlore par de l'hydrogène, ils ont obtenu un acide :

$$G^7H^6O^2$$

qui paraissait différer de l'acide benzoïque, et qu'ils ont nommé acide *salylique* (2). Leurs conclusions ont été confirmées par les expériences de MM. Kekulé et P. Griess, et les différences entre les deux acides benzoïque et salylique paraissaient bien établies, quoique portant seulement sur des caractères physiques.

Les auteurs de cette note ont constaté que *l'acide salylique, obtenu par divers procédés, n'est autre chose que de l'acide benzoïque plus ou moins impur*. De petites quantités de matières étrangères qui y sont mélangées suffisent pour modifier de la manière la plus frappante les caractères physiques de ce dernier acide.

Rien n'est plus facile que de purifier l'acide salylique préparé à l'aide de l'acide monochloré

$$G^7H^5ClO^2$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXII, p. 309. [Nouv. sér., t. LVI.] Décembre 1864.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, t. II, p. 469 (1860).

provenant de l'action de l'eau sur le chlorure de salicyle $C^7H^4\Theta^2Cl^2$. Il suffit pour cela de le distiller avec de l'eau : l'acide pur passe avec les vapeurs aqueuses. On l'obtient en neutralisant le liquide distillé par la soude, évaporant et précipitant par l'acide chlorhydrique. L'acide ainsi obtenu possède le point de fusion et tous les caractères de l'acide benzoïque. On l'a converti en un acide nitré

$$C^7H^5(Az\Theta^2)\Theta^2$$

qui était identique avec l'acide nitrobenzoïque.

M. Griess a obtenu un acide qu'il a considéré comme identique avec l'acide salylique, en traitant par l'acide azoteux l'acide azo-amidobenzoïque délayé dans l'alcool :

$$\underset{\text{Acide azo-amidobenzoïque.}}{C^{14}H^{11}Az^3\Theta^4} + \underset{\text{Alcool.}}{2C^2H^6\Theta} + AzH\Theta^2$$

$$= \underset{\text{Acide salylique.}}{2C^7H^6\Theta^2} + \underset{\text{Aldéhyde.}}{2C^2H^4\Theta} + Az^4 + 2H^2\Theta.$$

Cet acide peut être purifié par la distillation avec de l'eau ; mais il retient encore une petite quantité d'acide nitro-benzoïque. Pour le purifier entièrement, il convient de le distiller avec du perchlorure de phosphore, et de rectifier le chlorure obtenu. Ce qui passe d'abord est du chlorure de benzoyle pur, que l'on peut convertir en acide benzoïque parfaitement pur lui-même.

Sur les sels de l'acide béta-nitrobenzoïque et sur l'action du zinc sur sa dissolution ammoniacale, par M. SOKOLOFF (1).

M. Zinin a obtenu par l'action de l'acide azotique sur la *benzoïne désoxydée* un acide offrant la composition de l'acide nitrobenzoïque, mais en différant par la solubilité (2).

L'auteur a continué l'étude de cet acide, appelé nitrobenzoïque β, pour le distinguer de l'acide nitrobenzoïque ordinaire, qu'il désigne par la lettre α.

Le *sel de potasse* se dissout facilement dans l'eau et cristallise par l'évaporation en larges tables transparentes rhomboïdales, ressemblant à la naphtaline sublimée. Il n'exige qu'une demi-partie d'eau bouillante pour se dissoudre, et 3 parties d'eau froide. Il renferme 2 atomes d'eau de cristallisation.

(1) *Bulletin de l'Académie de Saint-Pétersbourg*, t. VII. — *Journal für praktische Chemie*, t. XCIII, p. 425 (1864). N° 23.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. V, p. 469 (1863).

Le sel de potasse de l'acide nitrobenzoïque ordinaire cristallise difficilement en aiguilles; il exige 7 parties d'eau froide pour se dissoudre, et ne renferme qu'un atome d'eau de cristallisation.

Le *sel de chaux* de l'acide nitrobenzoïque β cristallise en lamelles brillantes. Il est soluble dans 12 parties d'eau bouillante et dans 32 parties d'eau froide. Il renferme 1 atome d'eau de cristallisation. Le nitrobenzoate de chaux α se dissout dans 18 parties d'eau bouillante et dans 30 parties d'eau froide. Il renferme 1 atome d'eau.

Le *sel de baryte* β cristallise en aiguilles par le refroidissement de sa dissolution bouillante. Il exige 8 parties d'eau bouillante et 250 parties d'eau froide pour se dissoudre. Il renferme 2 atomes d'eau.

Le sel de baryte α se dissout dans 19 parties d'eau bouillante et dans 265 d'eau froide. Il cristallise aussi avec 2 atomes d'eau.

Le *sel de zinc* β cristallise en lamelles brillantes solubles dans 80 parties d'eau à 100° et dans 135 parties d'eau froide; il contient 1 atome d'eau. Le sel de zinc α se présente en aiguilles aplaties, solubles dans 13 parties d'eau bouillante et dans 63 parties d'eau froide, et renfermant 2 atomes d'eau.

Le *sel d'argent* β constitue un précipité floconneux, anhydre, soluble dans l'eau.

En faisant bouillir une solution ammoniacale d'acide nitrobenzoïque β avec du zinc, la solution jaunit et donne, après filtration et addition d'acide chlorhydrique, un précipité gélatineux d'un nouvel acide qui est identique avec l'acide azobenzoïque, obtenu par M. Zinin, en faisant agir une solution alcoolique de potasse sur le nitrobenzyle. Cet acide, qui devient pulvérulent par l'ébullition, est à peu près insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. L'identité de cet acide, avec celui de M. Zinin, a été établie par l'examen des sels de potasse et de baryte. Il diffère par certains caractères de solubilité de celui qu'on obtient dans les mêmes circonstances avec l'acide nitrobenzoïque ordinaire. Tous ces acides ont pour composition $\text{C}^7\text{H}^5\text{AzO}^2$.

Action de l'amalgame de sodium sur l'acide hippurique, par M. R. OTTO (1).

Lorsqu'on ajoute de l'amalgame de sodium à une dissolution d'acide hippurique dans une lessive concentrée de potasse, l'hydrogène se dégage d'abord tumultueusement, mais après quelque temps, lorsque l'alcalinité de la liqueur a beaucoup augmenté, ce dégagement

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXII, p. 271. Décembre 1864.

cesse. Lorsqu'on neutralise, peu après, la liqueur par un acide, il ne se sépare plus d'acide hippurique, mais un liquide oléagineux. Ce liquide, traité par l'éther, se sépare en deux parties, l'une soluble et l'autre insoluble.

La partie insoluble dans l'éther et dans l'eau est soluble dans l'alcool et dans les alcalis. Ce corps, qui a pour composition

$$C^{18}H^{24}Az^{2}O^{6},$$

résulte de la fixation de 6 atomes d'hydrogène sur 2 molécules d'acide hippurique.

L'acide chlorhydrique, concentré et bouillant, le dédouble en glycocolle et en un produit huileux, d'une odeur désagréable :

$$C^{18}H^{24}Az^{2}O^{6} + H^{2}O + 2HCl = 2(C^{2}H^{5}AzO^{2},HCl) + C^{14}H^{16}O^{3}$$

L'huile $C^{14}H^{16}O^{3}$, bouillie avec de la baryte, donne un sel de baryte soluble et cristallisable, $C^{14}H^{14}Ba^{2}O^{3}$; il se forme en outre un sel insoluble, d'une nature résineuse.

La portion du corps primitif, soluble dans l'éther, a pour composition $C^{16}H^{19}AzO^{4}$; ce corps résulte de la partie insoluble par l'élimination de 1 molécule de glycocolle

$$C^{18}H^{24}Az^{2}O^{6} - C^{2}H^{5}AzO^{2} = C^{16}H^{19}AzO^{4}.$$

Par l'action de l'acide chlorhydrique il se décompose en glycocolle, chlorure de benzyle, et en un nouvel acide :

$$2(C^{16}H^{19}AzO^{4}) + 4HCl = 2(C^{2}H^{5}AzO^{2},HCl) + 2(C^{7}H^{7}Cl) + C^{14}H^{14}O^{3} + H^{2}O$$

Le chlorure de benzyle bout à 175°; l'ammoniaque alcoolique le transforme en tribenzylamine, et la potasse alcoolique en éther éthylbenzylique bouillant à 185°.

L'acide $C^{14}H^{14}O^{3}$ ressemble à l'acide benzoïque; il donne des sels cristallisables avec la chaux, la baryte, etc., ayant pour composition :

$$C^{14}H^{16}M^{2}O^{5}.$$

En dehors de ces produits, l'hydrogène naissant, en agissant sur l'acide hippurique, paraît donner des produits intermédiaires. Ainsi, à une certaine phase de la réaction, on remarque l'odeur d'amandes amères, et le mélange, neutralisé par l'acide sulfurique, donne, outre du sulfate de soude et du sulfate de glycocolle, un liquide huileux, se concrétant en une masse cristalline, et ayant pour composition :

$$C^{18}H^{20}Az^{2}O^{6}.$$

CHIMIE ANIMALE.

Sur les matières colorantes de la bile, par **M. G. STAEDELER** (1).

Les matières colorantes de la bile ne sont encore qu'imparfaitement connues; elles ont été étudiées par MM. Scherer, Hein et Heintz; ce dernier chimiste a extrait des calculs biliaires une matière colorante qu'il a nommée *biliphéine* et dont la composition a été exprimée par $C^{31}H^{18}Az^2O^9$; l'oxydation de cette matière lui ayant fourni une autre matière colorante, la *biliverdine* $C^{16}H^9AzO^5$, il assigna à la première la formule $C^{32}H^{18}Az^2O^9$. Plus tard, M. Valentines émit l'idée de l'identité de la matière colorante de la bile avec celle du sang, l'hématoïdine, à laquelle M. Robin a assigné la formule $C^{30}H^{18}Az^2O^6$. Si l'on compare celle-ci avec celle de la biliverdine

$$C^{16}H^9AzO^5 \quad \text{ou} \quad C^{32}H^{18}Az^2O^{10}$$

on voit que cette dernière ne peut pas dériver de l'hématoïdine.

MM. Staedeler et Frerichs montrèrent, il y a quelques années, que l'on pouvait transformer les acides de la bile en matières colorantes, et que l'urine de chiens, auxquels ils avaient administré des sels de ces acides, renfermait le plus souvent la matière colorante de la bile. Il restait à savoir si cette transformation s'opère dans le sang, ou si c'est l'hématoïdine du sang qui se modifie dans cette circonstance. Ceci ne pouvait être décidé que par des recherches chimiques, et c'est ce qu'a entrepris l'auteur.

Matières colorantes des calculs biliaires de l'homme. — Des calculs fortement colorés furent broyés, traités par l'éther, pour enlever la matière grasse et la cholestérine, puis par l'eau bouillante et enfin par le chloroforme; celui-ci a dissous des traces de matière rouge. En reprenant le résidu par l'acide chlorhydrique faible, évaporant et reprenant de nouveau par le chloroforme, celui-ci enlève beaucoup de matière colorante, facilement fusible et se concrétant en une masse cristalline que l'alcool dédouble en deux matières colorantes, l'une brune, la *bilifuscine;* l'autre rouge, la *bilirubine*. Le résidu du calcul renferme encore de la matière rouge et une matière verte, la *biliprasine*, soluble dans l'alcool; et, enfin, une matière ulmique, la *bilihumine*, insoluble dans les différents dissolvants employés plus haut.

I. *Bilirubine.* — Par des purifications, à l'aide de dissolvants appro-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXII, p. 323. Décembre 1864.

priés, cette substance reste à l'état d'une poudre d'un rouge vif, grenue et cristalline ; à l'état amorphe, ainsi qu'on l'obtient en précipitant, par l'alcool, la solution chloroformique, elle est d'un rouge orangé. Son analyse lui assigne la formule $C^{32}H^{18}Az^{2}O^{6}$. Elle est insoluble dans l'eau, fort peu soluble dans l'alcool bouillant. Ses dissolvants sont le chloroforme, le sulfure de carbone et la benzine. L'essence de térébenthine et l'huile d'amandes douces la dissolvent à chaud.

Les alcalis dissolvent la bilirubine en donnant des solutions d'un rouge orangé, douées d'un très-grand pouvoir colorant ; ces solutions sont décolorées à la lumière solaire ; la lumière diffuse n'agit que très-lentement ; après décoloration, elles ne sont plus précipitées par les acides comme cela a lieu pour les dissolutions récentes. La combinaison de la bilirubine avec la soude est moins soluble que la bilirubine elle-même dans un excès de soude. Le chloroforme ne dissout pas ces combinaisons alcalines.

Les combinaisons de la bilirubine avec les terres et les oxydes métalliques sont peu ou point solubles dans l'eau. La combinaison calcique, obtenue par précipitation, est d'un vert foncé ; à sec et pulvérisée, elle est d'un rouge brun comme les calculs biliaires eux-mêmes, qui en sont en grande partie formés. Elle est insoluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, de même que les combinaisons barytique, plombique et argentique.

Les acides minéraux concentrés décomposent la bilirubine. L'acide acétique ne l'attaque pas. L'acide azotique étendu la transforme en flocons résineux violets, puis brunâtres ; par la chaleur, ces flocons se dissolvent avec une coloration jaune.

Avec l'acide azotique concentré, la bilirubine produit les réactions caractéristiques de la matière colorante de la bile. Il se produit notamment une belle coloration bleue. Lorsqu'on neutralise de temps à autre par l'ammoniaque, on obtient un précipité vert qui devient peu à peu bleu. En lavant ce précipité à l'alcool, on enlève la matière verte et il reste une poudre d'un bleu vif. Il est possible qu'il y ait un rapport entre cette coloration bleue et la présence de l'indican dans l'urine. On obtient aussi un produit bleu en ajoutant quelques gouttes d'acide azotique à la solution de la bilirubine dans le chloroforme ; la liqueur devient violette et, par l'addition de beaucoup d'alcool, elle passe au bleu, et quelquefois au vert ou au rouge, suivant le moment où l'on a ajouté l'alcool.

La bilirubine se dissout, avec une coloration brune devenant d'un violet verdâtre, dans l'acide sulfurique concentré. L'eau en précipite des

flocons verts, presque noirs, solubles dans l'alcool en violet. Chauffée avec de l'acide azotique fumant, la bilirubine devient brune ; il se forme sans doute de la bilifuscine et des produits ulmiques.

L'amalgame de sodium décompose la bilirubine ; la solution devient d'un jaune pâle. L'auteur pense que le corps qui résulte de cette action est à la bilirubine ce que l'indigo bleu est à l'indigo blanc. Dans ce cas, ce produit dérivé aurait pour composition $C^{32}H^{20}Az^{2}O^{6}$.

II. *Biliverdine.* — Une dissolution de bilirubine dans la soude, exposée longtemps à l'air, en absorbe l'oxygène et devient verte, et les acides y produisent alors un précipité vert soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther et le chloroforme. L'acide azotique, ajouté à la solution alcoolique verte, la fait passer au bleu, au violet, au rouge et enfin au jaune sale.

Cette matière verte est probablement la biliverdine de M. Heintz,

$$C^{16}H^{9}AzO^{5} \quad \text{ou} \quad C^{32}H^{18}Az^{2}O^{10},$$

et dérive de la bilirubine par oxydation directe :

$$\underset{\text{Bilirubine.}}{C^{32}H^{18}Az^{2}O^{6}} + 4\,O = \underset{\text{Biliverdine.}}{C^{32}H^{18}Az^{2}O^{10}}.$$

L'expérience suivante paraît cependant contraire à cette interprétation. Lorsqu'on ajoute HCl à une solution alcaline froide de bilirubine, on précipite celle-ci en flocons orange ; mais si la solution sodique est d'abord portée à l'ébullition, elle change de couleur jusqu'à devenir d'un vert brun, et l'acide chlorhydrique en précipite alors une substance d'un vert foncé d'où l'alcool extrait une matière colorante présentant tous les caractères de la biliverdine ; ainsi elle donne par les alcalis une dissolution verte, tandis que la biliprasine, qui est verte aussi, donne des solutions alcalines brunes.

Il faut donc, pour expliquer la formation de la biliverdine, admettre un dédoublement de la bilirubine sous l'influence de la soude, mais pour cela l'auteur modifie la formule donnée par M. Heintz à la biliverdine, et considère celle-ci comme renfermant $C^{32}H^{20}Az^{2}O^{10}$, formule qui s'accorde aussi bien avec les analyses de M. Heintz que $C^{32}H^{18}Az^{2}O^{10}$. Le dédoublement de la bilirubine se ferait, d'après cela, suivant l'équation :

$$\underset{\text{Bilirubine.}}{2\,C^{32}H^{18}Az^{2}O^{6}} + 4\,HO = C^{32}H^{20}Az^{2}O^{6} + \underset{\text{Biliverdine.}}{C^{32}H^{20}Az^{2}O^{10}}.$$

Le composé $C^{32}H^{20}Az^{2}O^{6}$ est probablement le même que celui qui résulte de l'action de l'amalgame de sodium sur la bilirubine.

Les alcalis transforment peu à peu la biliverdine elle-même; la solution devient brune et fournit alors, par l'addition de l'acide chlorhydrique, un précipité vert foncé, soluble dans l'alcool et présentant les caractères de la biliprasine; la formation de cette dernière s'explique très-bien en admettant pour la biliverdine la formule

$$C^{32}H^{20}Az^{2}O^{10}.$$

$$\underset{\text{Biliverdine.}}{C^{32}H^{20}Az^{2}O^{10}} + 2\,HO = \underset{\text{Biliprasine.}}{C^{32}H^{22}Az^{2}O^{12}}.$$

L'auteur n'a pas trouvé la biliverdine toute formée dans les calculs biliaires.

III. *Bilifuscine.* — La solution alcoolique brune que l'on obtient par le traitement des calculs biliaires (*voir plus haut*) contient la bilifuscine. Pour l'en extraire, on évapore à sec et l'on reprend le résidu brun cristallin par l'éther qui dissout les acides gras et un peu de bilifuscine. Le résidu est alors à peu près insoluble dans le chloroforme; on le lave avec ce liquide pour enlever la bilirubine, puis on le dissout dans l'alcool absolu et on évapore à sec.

La bilifuscine ainsi obtenue forme une masse noire, brillante et cassante; pulvérisée, elle est d'un brun olivâtre. Elle se comporte comme la bilirubine sous l'influence de la chaleur. L'acide azotique donne avec elle une belle coloration rouge.

L'analyse de cette matière conduit à la formule $C^{32}H^{20}Az^{2}O^{8}$, qui diffère de celle de la bilirubine par 2 HO en plus.

La bilifuscine n'existe qu'en petite quantité dans les calculs biliaires.

La bilifuscine pure est soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau, l'éther et le chloroforme; sa solution alcoolique est d'un brun foncé, inaltérable par l'acide chlorhydrique et devenant plus rouge sous l'influence des alcalis. Elle est soluble dans les alcalis et précipitable par les acides. Sa solution ammoniacale donne avec le chlorure de calcium un précipité floconneux brun.

La solution sodique, exposée à l'air, se décompose; il se forme sans doute de la biliprasine, et plus tard des matières ulmiques.

IV. *Biliprasine.*—Cette matière colorante, qui dérive de la bilirubine et de la biliverdine, forme, par l'évaporation de sa solution alcoolique verte, une masse cassante presque noire et d'un vert foncé lorsqu'elle est pulvérisée. Elle fond par la chaleur en se boursouflant. Elle a pour composition

$$C^{32}H^{22}Az^{2}O^{12}.$$

Elle n'existe qu'en petite quantité dans les calculs biliaires. Soluble

dans l'alcool, elle est insoluble dans l'eau, l'éther et le chloroforme. Sa solution alcoolique se distingue de celle de la biliverdine en ce qu'elle brunit par l'action des alcalis. La biliprasine absorbe les vapeurs ammoniacales de l'air et donne alors une solution alcoolique brune, ressemblant à la bilifuscine, mais s'en distinguant très-bien en ce qu'une addition d'acide la fait devenir verte. Elle est soluble dans les alcalis; ces solutions étendues ont la couleur des urines ictériques et présentent, comme ces dernières, la propriété de devenir vertes par l'addition d'un acide; il est donc probable que l'urine des ictériques renferme de la biliprasine.

Une solution alcaline, exposée longtemps à l'air, donne de la bilihumine.

V. *Bilihumine.* — Cette matière s'obtient comme résidu du traitement qu'on a fait subir aux calculs biliaires pour en extraire les autres matières colorantes. Pour la purifier, l'auteur l'a traitée à 50° par de l'ammoniaque concentrée, qui a laissé une poudre noire à peine soluble dans l'ammoniaque et dans la soude; l'extrait ammoniacal, évaporé et repris par l'alcool, formant une autre portion de la même substance qui est peu soluble dans l'ammoniaque, se dissout à chaud dans la soude, et cette solution brune, additionnée d'alcool et d'acide azotique chargé de vapeurs nitreuses, donne une série de colorations très-brillantes. La bilihumine présente de l'intérêt, parce qu'elle est le dernier terme de la transformation des matières colorantes de la bile.

VI. *Bile de l'homme.* — L'auteur a cherché à extraire de la bile de la bilirubine cristallisée pour la comparer à l'hématoïdine. Une solution de bilirubine pure n'a guère de tendance à cristalliser, tandis que des solutions impures en fournissent assez facilement; cette tendance à cristalliser est sans doute due à l'influence de matières étrangères.

Lorsque l'on agite la bile avec du chloroforme, celui-ci laisse, par l'évaporation, des lamelles elliptiques et des tables rhomboïdales presque carrées, très-différentes de l'hématoïdine; une seule fois l'auteur a obtenu des formes se rapprochant de celle de l'hématoïdine. Il a répété cette expérience en employant la benzine et le sulfure de carbone, qui dissolvent aussi la bilirubine. La bile humaine a été évaporée à sec, pulvérisée et traitée dans trois flacons par du chloroforme, de la benzine, du sulfure de carbone. Toutes les solutions ainsi obtenues étaient jaunes; on y a ajouté 20 gouttes d'acide chlorhydrique, et après 12 heures on a filtré.

La solution chloroformique était d'un vert foncé, et a laissé à l'éva-

poration une masse poisseuse qui, épuisée par l'éther et l'alcool, a fourni la bilirubine en flocons et grains cristallins, mélangés de tables rhomboïdales. La solution dans le sulfure de carbone était jaune d'or, et a laissé, par l'évaporation, un résidu cristallin qui, épuisé par l'éther et l'alcool, a donné la bilirubine en cristaux microscopiques rouges, présentant la forme de prismes rhomboïdaux souvent maclés et dont les faces étaient légèrement convexes. Les angles de ces cristaux se rapprochent beaucoup de ceux des cristaux d'hématoïdine, mais leur convexité n'a pas permis de détermination exacte. Les cristaux d'hématoïdine ne présentent jamais cette convexité.

La solution dans la benzine présente absolument les mêmes caractères que la précédente.

Ces déterminations n'ayant pu amener l'auteur à une conclusion relativement à l'identité de la bilirubine avec l'hématoïdine, il a eu recours à l'analyse. Les différences sont assez considérables pour rejeter l'identité. L'auteur assigne à l'hématoïdine la formule $C^{30}H^{18}Az^{2}O^{5}$, qui s'accorde avec les nombres qui ont conduit M. Robin à la formule $C^{14}H^{9}AzO^{3}$, et à la bilirubine, la formule $C^{32}H^{18}Az^{2}O^{6}$. On voit que si l'hématoïdine contenait 2HO de moins, c'est-à-dire $C^{30}H^{16}Az^{2}O^{6}$, les deux corps seraient homologues, ce qui expliquerait la grande analogie qu'ils présentent.

L'auteur termine par plusieurs faits relatifs aux matières colorantes de la bile et par des considérations sur leur origine.

Lorsqu'on traite la bilirubine par certains échantillons de chloroforme du commerce, on observe la production d'une matière colorante verte qui ne se distingue de la biliverdine et de la biliprasine que par sa solubilité dans le chloroforme pur. La même matière se produit sous l'influence du chlore.

M. Scherer a obtenu autrefois une matière colorante verte, provenant des urines d'ictériques; cette matière se distingue des autres matières vertes de la bile par sa solubilité dans l'éther.

Enfin, l'auteur a obtenu une dernière matière colorante verte en traitant un calcul biliaire de bœuf. Ce que cette matière présente de particulier, c'est sa teneur en azote qui est plus forte que pour les matières colorantes des calculs biliaires humains. Sa formule brute est $C^{32}H^{18,5}Az^{2,5}O^{10}$.

Les produits colorés que l'on obtient artificiellement avec les acides de la bile offrent, dans leur réaction, une grande analogie avec les matières colorantes naturelles. L'auteur a aussi injecté dans les veines des animaux des solutions de sels de la bile et a presque toujours re-

marqué dans les urines la présence du pigment biliaire; on pouvait donc supposer que celui-ci dérivait directement des acides de la bile. Mais l'auteur a aussi réussi à transformer les matières colorantes de la bile en injectant des acides non azotés de la bile; il faut donc chercher autre part la cause de cette production, puisqu'on ne peut pas admettre que des corps non azotés donnent des corps renfermant de l'azote.

On sait que dans l'ictère les mouvements du cœur sont fortement ralentis. D'après M. Röhrig, ce ralentissement est dû à l'arrivée des acides de la bile dans le sang; la production du pigment biliaire, après des injections de sels de la bile, pourrait n'être qu'une conséquence secondaire et devrait alors aussi être produit par certaines autres substances amenant le même ralentissement dans les mouvements du cœur, telles que la digitaline. L'auteur a fait deux expériences sur des chiens, en injectant de la digitaline dans leurs veines. Dans l'un des cas, les urines contenaient du pigment biliaire à partir du moment de l'injection jusqu'à la mort; dans le second cas, la présence des matières colorantes de la bile n'a pu être constatée d'une manière positive. Ces deux expériences ne concordent donc pas, et la question ne se trouve pas encore résolue.

Sur la cause de la fermentation alcaline de l'urine, par M. SCHŒNBEIN (1).

Le dépôt d'une urine devenue très-alcaline, après avoir été complétement épuisé à l'eau, a fourni à l'auteur une espèce de végétation filamenteuse parfaitement neutre aux papiers réactifs et sans odeur. Cette substance, mise en présence d'urine fraîche et acide, la rend bientôt alcaline et lui communique l'odeur de l'urine putréfiée; l'effet commence déjà à se produire au bout de quelques minutes. Cette même substance transforme rapidement l'urée en carbonate d'ammoniaque; elle peut être considérée comme un puissant ferment. L'auteur a fait voir autrefois que tous les ferments avaient la propriété de décomposer l'eau oxygénée; celui-ci ne fait pas exception, et il perd sa propriété ainsi que celle d'opérer la transformation de l'urée en carbonate d'ammoniaque, par une ébullition de quelques minutes.

Quant à l'odeur que manifeste l'urine pourrie, l'auteur pense qu'elle

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIII, p. 463 (1864). N° 24.

est due à une substance sulfurée qui se décompose sous l'influence du même ferment qui transforme l'urée (1).

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Sur la préparation industrielle de l'alumine et de ses composés, par M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (2).

La *bauxite* est un minéral d'alumine très-important, très-répandu et sur lequel M. H. Deville a appelé l'attention en 1858, d'après les analyses qu'il a effectuées et qui ont établi la composition de cette substance (3). Cette matière est aujourd'hui exploitée et traitée industriellement dans l'usine de M. Merle à Salindres, sous la direction de M. Usiglio. En Angleterre, à Newcastle, MM. Bell préparent au moyen de la bauxite 60 tonnes de sulfate d'alumine par mois.

L'usine de M. Merle, à Salindres, verse chaque jour dans le commerce des quantités considérables de sulfate d'alumine neutre et pur. Depuis 5 ans l'aluminium, produit industriellement, a été fabriqué avec l'alumine extraite du minerai des Baux.

La bauxite, traitée par les dissolutions alcalines, peut fournir facilement des aluminates de soude, de chaux, de baryte.

M. H. Deville a réussi à préparer avec l'aluminate de soude de l'alumine hydratée, entièrement soluble dans l'acide acétique et dans l'acide sulfureux.

MM. Jacquemart et Lechatelier étudient, depuis 3 ans, à chaque campagne, l'application du sulfite d'alumine à la défécation des jus de betteraves et obtiennent des résultats satisfaisants.

On sait que l'emploi des sulfites alcalins, et particulièrement celui du sulfite de chaux, a été proposé par M. Melsens dans un mémoire bien connu sur le traitement du jus de la betterave et du vesou (4).

M. Alvaro Reynoso a étudié ce procédé et a décrit les conditions dans lesquelles il réussit à la Havane.

(1) Nous croyons devoir rappeler, au sujet de cette note, que des observations semblables sur le ferment urinaire ont été faites, il y a environ 25 ans, par M. Jacquemart, et sont citées dans le *Traité de Chimie* de M. Dumas, t. VI, p. 380 (1843). F. L.

(2) *Comptes rendus*, t. LX, p. 1330 (1865).

(3) *Répertoire de Chimie pure*, t. I, p. 535 (1859).

(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVII, p. 273 (1849). — Voir aussi une note plus récente, *Comptes rendus*, t. LV, p. 729 (1862).

Tout récemment M. Alvaro Reynoso a proposé pour la défécation des jus sucrés l'emploi du phosphate acide d'alumine. F. L.

Sur le point de fusion des acides gras, par **M.** le doct. **M. L. BUFF** (1).

L'action réciproque de l'acide stéarique et de l'acide palmitique, lors de leur fusion, est d'une grande importance pour la fabrication des bougies stéariques. Gottlieb (2) a observé que si l'acide margarique, dont le point de fusion est vers 66°, est mélangé avec un peu d'acide stéarique, il fond au-dessus de 60°. Heintz (3) a trouvé de son côté qu'un mélange d'environ 10 parties d'acide stéarique et de 90 parties d'acide palmitique avait le même point de fusion et à peu près les mêmes propriétés que l'acide margarique.

Le même savant a donné le tableau suivant, relatif à la fusion et à la manière d'être de l'acide palmitique et de l'acide stéarique, mélangés en différentes proportions :

Point de fusion.	Composition du mélange.		Manière de se solidifier.
	Acide stéarique.	Acide palmitique.	
67°,2	90	10	En écailles cristallines.
65°,3	80	20	En fines aiguilles.
62°,9	70	30	Id. id.
60°,1	10	90	En grandes aiguilles.
57°,5	20	80	En aiguilles mal définies.
56°,6	50	50	En grandes feuilles cristallines.
56°,3	40	60	Id. id. id.
55°,6	35	65	Non cristallisé et brillant.
55°,2	32,5	67,5	Id. id.
55°,1	30	70	Non cristallisé et sans éclat.

Les acides purs sont mous et friables; pendant le refroidissement, ils cristallisent facilement et se contractent trop fortement pour qu'ils puissent servir à fabriquer de belles bougies, ainsi que l'a fait remarquer M. Kopp (4). Mais si les acides sont mélangés, ils ont beaucoup

(1) Extrait du *Mittheil. des Gerwerb-Vereins für das Koenigreich Hannover*, 1864, p. 273.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LVII, p. 33.

(3) *Journal für praktische Chemie*, t. LXVI, p. 1.

(4) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCIII, p. 184.

moins de tendance à cristalliser; aussi quand le mélange commence à se refroidir, peut-on couler des bougies épaisses et non cristallines qui deviennent dures, lisses et translucides, tandis que celles faites avec un acide pur sont molles, friables et opaques.

Enfin, si l'on fond de l'acide stéarique pur, ou bien de l'acide palmitique pur avec des corps gras neutres, l'acide se sépare en cristaux par le refroidissement; les deux acides mélangés, au contraire, ayant beaucoup moins de tendance à cristalliser, ne se séparent pas si facilement des corps gras neutres, et presque toujours on obtient, par le refroidissement, une masse homogène. Cette propriété peut être utilisée pour la fabrication de bougies d'une qualité inférieure, puisqu'elle permet d'ajouter aux acides gras une certaine quantité de corps gras neutres.

Sur une nouvelle manière de découvrir un mélange de coton dans des tissus de lin blancs, par M. BOETTGER (1).

On a déjà proposé un grand nombre de méthodes pour découvrir le coton qui peut se trouver dans un tissu de lin; mais, sauf quelques exceptions, elles ne conduisent pas rapidement à des résultats assez nets et bien satisfaisants. Les procédés connus jusqu'à présent sont presque tous trop compliqués et exigent une certaine habileté de la part de l'opérateur.

M. Böttger propose une méthode nouvelle et rapide, qui permet d'essayer un tissu en quelques minutes et sans qu'il puisse rester le moindre doute sur l'exactitude du résultat.

On coupe une bandelette de la toile à essayer, longue de 8 à 10 centimètres et large de 4 centimètres environ; on en effile les bords sur une largeur de 8 à 10 millimètres, et on la plonge à moitié dans une dissolution alcoolique de rouge d'aniline. (Cette dissolution contient 8 grammes de fuchsine cristallisée pour 60 grammes d'alcool.) Après quelques instants, le tissu est retiré du bain et lavé jusqu'à ce que l'eau de lavage ne soit plus colorée. On le place enfin, pendant qu'il est encore humide, dans une petite capsule contenant de l'ammoniaque, dans laquelle on le laisse pendant 1 à 3 minutes au plus. On voit immédiatement les fils suspects se décolorer, et au bout de peu de temps, tous les filaments de coton, si petits qu'ils soient, apparaissent parfaitement blancs, tandis que les fils de lin conservent une belle couleur rose.

(1) Boettger, *Polytech. Notizblatt*, 1865, nº 1; Dingler, *Polytechn. Journal*, t. CLXXV, p. 223.

Si l'on veut conserver un fil ainsi traité et présentant ce contraste de couleur, on fera bien de ne pas le laisser sécher : il faut, après un lavage superficiel à l'eau froide, le tenir plongé dans une dissolution très-étendue de soude (15 grammes de soude pour un demi-litre d'eau à peu près).

Un savonnage préalable n'influe pas sur la netteté des résultats obtenus par ce procédé.

CHIMIE APPLIQUÉE A LA MÉDECINE, A L'HYGIÈNE, ETC.

Sur l'emploi de l'iodure de potassium pour combattre les affections saturnines, mercurielles, etc., par M. C. MELSENS (1).

L'auteur s'est occupé, dès 1843, de l'action thérapeutique de l'iodure de potassium dans les maladies chroniques provoquées par les composés métalliques vénéneux, et principalement par ceux de plomb et de mercure ; les premières expériences ont été faites avec le concours de M. le docteur Natalis Guillot, professeur à la Faculté de Médecine de Paris.

Les personnes exposées aux émanations plombiques constituent une classe assez nombreuse de travailleurs. Ce sont : les fabricants de minium, de massicot, de poteries communes, de céruse, de papiers peints (papiers-carton glacé principalement), de couleurs broyées, les ouvriers chargés de la revivification des cendres de plomb, ceux qui préparent l'alliage des caractères d'imprimerie, les fabricants de plomb de chasse, de plomb laminé ou de tubes de plomb, les dentellières ; ajoutons qu'on a vu le plomb métallique, employé comme lest dans les métiers à la Jacquart, occasionner des accidents, de sorte qu'on pourrait encore étendre la liste qui précède : de plus, quand on examine les usages du plomb ou de ses composés : tuyaux de conduite, enveloppes d'aliments ou de conserves, vaisselle, cosmétiques, médicaments, etc., on arrive encore à trouver des causes nombreuses d'empoisonnement ou de maladie.

Quant aux personnes soumises aux intoxications mercurielles, ce sont principalement les doreurs, les étameurs de glaces ou miroitiers, les chapeliers et les fabricants qui s'occupent spécialement des composés

(1) *Mémoires de l'Académie royale de Belgique*, t. XVII, collect. in-8° (1865). —Voir le 1er Mémoire : *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVI (1849).

de mercure (tels que le vermillon), les ouvriers des mines de mercure. Les composés mercuriels ne s'emploient que rarement dans certains cosmétiques, mais on en fait un usage considérable en médecine et particulièrement pour le traitement des affections syphilitiques, mais en s'exposant dans ce cas à provoquer l'hydrargyrie.

Le traitement par l'iodure de potassium repose sur la propriété que ce corps possède de rendre solubles les composés métalliques que l'économie peut garder et d'en provoquer l'expulsion à l'état d'iodures doubles, qui s'éliminent avec la plus grande facilité par les urines.

On démontre très-facilement que tous les composés de mercure, par exemple, qui peuvent se réaliser dans l'économie, sont solubles dans l'iodure de potassium, que le mercure lui-même s'y dissout et que la présence des matières organiques n'empêche pas cette dissolution.

L'innocuité de l'iodure de potassium, administré même à haute dose, à une personne non soumise préalablement à une intoxication métallique, a été prouvée par l'expérience directe sur une personne saine ; mais ce médicament, inoffensif par lui-même, peut offrir des dangers s'il vient à rencontrer dans l'économie des composés métalliques inertes fixés, lesquels sous son influence deviennent solubles ou actifs.

L'auteur discute l'action de l'iodure de potassium lorsqu'il est administré dans les accidents consécutifs des maladies syphilitiques traitées par le mercure; l'action dépend, suivant lui, de la présence ou de l'absence du mercure dans l'organisme.

En se basant sur les cures opérées et sur ses expériences de chimie, il admet que certains médicaments agissent par eux-mêmes, mais qu'ils peuvent agir en même temps par les matériaux qu'ils rencontrent dans l'économie. La guérison ne s'obtient qu'à la condition de provoquer une sorte d'empoisonnement préalable, que le médecin est maître de diriger d'après la force de résistance des malades.

Il prouve par des expériences dans quels cas et pourquoi on remarque une aggravation de symptômes lorsqu'on administre l'iodure de potassium à des chiens qui sont sous l'influence d'une intoxication plombique ou mercurielle.

La théorie exposée sur l'élimination des métaux est fondée sur la présence démontrée du mercure dans l'urine pendant le traitement et sa disparition après le traitement.

Les principes qui guident l'auteur diffèrent donc essentiellement de ceux que l'on invoquait antérieurement; on cherchait en effet à tranformer le poison en un composé insoluble.

Le travail de l'auteur renferme un historique succinct des cures en-

treprises; les malades ont été suivis avec attention. M. Melsens déclare avec assurance que *tous les malades, sans exception aucune*, ont été promptement soulagés et ont guéri.

Il a revu, en 1864, des ouvriers qu'il avait guéris du tremblement mercuriel en 1849 et dont la santé ne laisse rien à désirer; l'un d'eux a eu quatre enfants depuis sa guérison. On a pu constater sur le sujet précité l'influence de la médication et de la guérison du père sur la constitution et la santé des enfants; père de neuf enfants, l'ouvrier en question n'a perdu que celui qui avait été conçu pendant sa maladie, tous ceux qui sont nés après sa guérison jouissent d'une bonne santé comme les aînés.

L'auteur se trouve placé, par la nature des maladies métalliques, sur un terrain que les maladies ordinaires ne peuvent offrir au médecin.

A l'égard des premières maladies, la guérison est une opération chimique qui a, suivant lui, la certitude des expériences chimiques ordinaires, et bien que les phénomènes s'accomplissent au sein d'un être vivant, l'action ne diffère pas, suivant lui, de celle qui se passerait dans un vase de laboratoire.

L'auteur traite dans différents paragraphes la question de l'innocuité de l'iodure de potassium *pur;* il accumule les preuves médicales qui lui paraissent prouver qu'il n'existe pas d'affection comme celle qu'on a désigné sous le nom d'*iodisme constitutionnel*.

Selon lui, l'administration prolongée de l'iodure de potassium n'entraîne aucun inconvénient sérieux; le sujet éprouve parfois du malaise, un peu d'amaigrissement momentané, mais ces symptômes disparaissent rapidement lorsqu'on cesse l'administration du sel.

Il est un point que l'auteur considère comme essentiel : il faut que l'iodure de potassium administré soit *absolument pur* ou au moins débarrassé des acides oxygénés de l'iode.

Il conseille donc aux médecins, et principalement aux pharmaciens, de n'administrer le sel qu'après l'avoir calciné, soit seul, soit avec une faible dose de carbonate de potasse ou de soude; souvent il le calcine avec de la limaille de fer et laisse cette limaille ou les pointes de Paris en contact avec la dissolution dont le malade se sert.

Pour être certain que l'iodure sera toléré par les malades, il a même ajouté des sulfures alcalins en petite quantité; il attribue à la présence des sulfures l'efficacité plus grande de l'iodure de potassium lorsqu'il est administré aux malades qui suivent un traitement d'eaux sulfureuses comme celles d'Aix-la-Chapelle, d'Aix-les-Bains, de Ba-

gnères, etc., etc., et il pense que les médecins de nos villes feraient bien, dans beaucoup de cas, de placer leurs malades dans les conditions des malades de ces villes, en administrant l'iodure en dissolution concurremment avec les boissons sulfureuses.

On lui a dit plusieurs fois que certains sujets ne supportaient pas la médication iodurée ; il a conseillé dans ce cas aux médecins de faire prendre l'iodure dans la bière ; il y a d'ailleurs dans les bières belges, non acides, des matières dont la présence est incompatible avec les sels à acides oxygénés de l'iode ; ces matières décomposeraient l'iodate s'il y en avait dans l'iodure administré.

Il prouve par l'expérience que l'iodate est un poison violent qui se transforme en iodure pendant son passage dans l'économie ; les chiens périssent très-vite sous l'influence de l'administration de ce sel.

La discussion relative à l'action de l'iodate de potasse dans l'économie l'amène ensuite à proposer l'emploi de ce corps dans le traitement de quelques affections et principalement dans les cas où le chlorate de potasse réussit ; il suggère qu'on pourrait s'en servir très-utilement comme d'un caustique faible dont l'action serait toute spéciale.

Si l'emploi de l'iodure absolument pur dans les maladies métalliques chroniques est des plus simples et n'entraîne pas de dangers, il n'en est pas moins vrai que le médecin doit être prudent au début de l'administration : il est indispensable de commencer par une faible dose, un demi-gramme ou un gramme par jour.

Il engage tous les malades indistinctement à bannir les mets acides, vinaigre, oseille, etc. ; il recommande une alimentation salée et pense qu'on réalisera ainsi une condition favorable, le sel marin pouvant être considéré comme un succédané de l'iodure de potassium (1). Dans ce traitement il faut consommer plus de boissons pour opérer ce qu'il appelle *le lavage chimique de l'économie*. Ce lavage peut même se faire par l'emploi de l'iodure de potassium en lavements.

Il estime que, pour la durée totale d'un traitement bien conduit, il faut environ 300 grammes d'iodure de potassium, mais on peut aller bien au delà, surtout lorsqu'il s'agit de maladies anciennes et graves.

La cure complète ne doit en effet être atteinte que lorsque l'urine des malades ne contient plus de mercure dans les affections mercurielles, et ne renferme plus de traces de plomb dans les affections saturnines.

(1) Il faudrait se garder cependant d'administrer le sel marin à outrance, d'une manière suivie, car ses effets semblent pouvoir devenir toxiques. (*L'Auteur.*)

L'auteur consacre un chapitre presque entier de son mémoire à la relation des expériences faites à Idria sur les lieux d'exploitation et de traitement des minerais de mercure, conformément à une instruction du Ministère de l'agriculture et des mines. Dans une relation imprimée, due à M. le docteur Hermann, de Vienne, on trouve le passage suivant :

« Les succès éclatants que M. le docteur Gerbez obtient chez ses nom-
« breux malades, prouvent que l'iodure de potassium joue le rôle prin-
« cipal dans le traitement, et que ce médicament est un antimercuriel
« parfait. »

Relativement à la colique saturnine, deux savants professeurs, MM. Oettinger et Kletzinsky, ont fait des expériences qui concordent avec celles de l'auteur; les savants viennois ont constaté expérimentalement l'élimination du plomb par les urines, sous l'influence de l'administration de l'iodure de potassium.

La théorie que l'auteur s'est faite sur l'action de l'iodure de potassium l'amène à considérer comme succédanés tous les sels alcalins haloïdes et tous les sels oxygénés capables de se transformer en sels haloïdes ; les chlorures, les bromures, les iodures de métaux alcalins et terreux, potassium, sodium, calcium, magnésium, et ceux de manganèse et de fer, comme aussi les chlorates, chlorites, etc., de ces métaux. Tous ces sels agiront à titres différents et en raison des propriétés chimiques sur lesquelles l'auteur fonde sa théorie, les uns directement, les autres après les transformations qui s'opèrent au contact des liquides de l'économie, ou à la suite de doubles décompositions; en définitive, l'action plus ou moins modifiée sera la même quant au résultat; la nature du métal combiné à l'élément, ou radical électronégatif, pourra intervenir de son côté, mais en somme tous les corps de cette nature devront toujours tendre *à rendre solubles les composés métalliques que l'économie peut garder, et à en faciliter l'excrétion en les associant à un corps que l'organisme puisse éliminer avec la plus grande facilité.*

Quoi qu'il en soit, l'auteur, en se basant sur les cures qu'il a opérées, pense qu'on peut raisonnablement admettre que les empoisonnements métalliques chroniques sont toujours guérissables complétement, quand on les combat chez des individus dont certains organes essentiels ne sont pas frappés de mort.

L'auteur se demande si l'usage nombreux des métaux dans les ustensiles de l'économie domestique n'occasionne pas souvent des phénomènes morbides dus à des intoxications métalliques; or ces affec-

tions prennent des formes très-variées, et par le fait on s'expliquerait comment les iodures ont été tant préconisés et pourquoi la médication iodurée est si souvent administrée avec succès.

Il montre l'heureuse influence de l'administration de l'iodure de potassium dans les intoxications dues au zinc et appelle l'attention des conseils de salubrité sur les appareils destinés aux brasseries. On en fabrique, en effet, en tole galvanisée, lorsqu'on ne va pas jusqu'à employer le zinc en nature, comme il l'a constaté à Bruxelles.

Préparation alimentaire pouvant remplacer le lait pour les enfants, par M. J. LIEBIG (1).

Pour bien des mères qui ne peuvent nourrir elles-mêmes leurs enfants, le choix d'un aliment pouvant remplacer leur lait sans désavantage est une question d'une certaine gravité.

On sait que le lait renferme des principes nutritifs d'ordre différents : la caséine, qui sert à la formation du sang, le beurre et le sucre de lait, qui jouent plusieurs rôles dans l'organisme et concourent surtout à la production de la chaleur animale. On comprend donc facilement qu'un enfant auquel le lait de sa mère est refusé, ne peut être nourri convenablement que si les aliments qu'on lui donne renferment des principes identiques ou équivalents et associés dans les mêmes proportions que ceux du lait de femme.

D'après une analyse de Haydlen, le lait d'une femme bien portante contient sur 100 parties :

Caséine	3,1
Sucre de lait	4,3
Beurre	3,1

En admettant que 10 parties de beurre produisent dans l'organisme la même quantité de chaleur que 24 parties de fécule d'amidon, et de même que 18 parties de sucre de lait en fournissent autant que 16 parties de fécule, M. Liebig conclut que

	Principes formant le sang.	Principes produisant la chaleur.
Le lait de femme contient	1 part.	3,8 part.
Le lait de vache frais	1 —	3,0 —
Le lait de vache écrémé	1 —	2,5 —
La farine de blé	1 —	5,0 —

En mélangeant de la farine et du lait dans certaines proportions,

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIII, p. 374 (nouv. sér., t. LVII) (1865).

il sera donc facile de composer un aliment qui contienne les deux principes nutritifs dans les mêmes proportions que le lait de femme (dans le rapport de 1 à 3,8). Ce mélange ne pourrait cependant pas remplacer le lait sous tous les rapports, puisque la farine de blé possède une réaction acide et contient beaucoup moins d'alcali. Aussi, bien que la fécule de blé ne soit pas précisément impropre à la nutrition de l'enfant, elle nécessite pourtant, pour sa conversion en sucre dans l'acte de la digestion, un travail inutile que l'on peut éviter en la transformant préalablement en dextrine et en glucose. C'est ce qui arrive facilement si l'on ajoute à la farine de blé une certaine quantité de farine de malt ou d'orge germée.

La préparation du nouvel aliment que propose M. Liebig est précisément basée sur cette conversion de la fécule en sucre.

Le lait de vache contient en moyenne 4 p. $^0/_0$ de caséine, 4,5 de lactose, 2,5 de beurre; si l'on prend donc 10 parties de lait, 1 partie de farine de blé et 1 partie de farine de malt, on aura un mélange qui satisfera à toutes les conditions voulues. En effet :

	Principes formant le sang.	Principes produisant la chaleur.
10 parties de lait de vache renferment	0,40	1,00
1 partie de farine de blé	0,14	0,74
1 partie de farine de malt	0,07	0,58
	0,61	2,32

Ces nombres sont entre eux comme 1 et 3,8.

Les farines de blé et de malt contenant beaucoup moins d'alcali que le lait de femme, il faut y suppléer en ajoutant du bicarbonate ou du carbonate neutre de potasse.

Pour préparer convenablement cette bouillie, l'auteur recommande la marche suivante :

On met 15 grammes de farine dans un vase; tout en remuant continuellement, on ajoute le lait par petites portions; on chauffe le mélange jusqu'à l'ébullition sans cesser de le remuer et on le laisse bouillir pendant 3 à 4 minutes; après quoi on enlève le vase du feu. D'un autre côté on fait un mélange de 15 grammes de farine de malt avec 30 grammes d'eau et 3 grammes d'une dissolution de carbonate de potasse (cette dissolution doit contenir 1 partie de carbonate pour 8 parties d'eau); on l'ajoute à la bouillie de farine en ayant soin d'agiter continuellement, puis on couvre le vase pour éviter un refroidissement trop rapide; il est même avantageux de le placer dans l'eau chaude, afin qu'il se refroidisse plus lentement. Après une demi-heure

on remet le vase sur le feu, et quand la bouillie est chaude, on la filtre à travers un tamis fin de fil de fer ou de crin.

Il est à remarquer qu'après l'addition de la farine de malt le liquide ne doit plus être chauffé à une température supérieure à 66° centigr.

On peut encore employer la méthode suivante, qui est plus simple que la première :

On fait un mélange de 15 grammes de farine de blé, 15 grammes de farine de malt et 6 grammes de bicarbonate de potasse; on y ajoute 30 grammes d'eau et enfin 150 grammes de lait. On chauffe, en remuant continuellement, jusqu'à ce que le mélange commence à s'épaissir; on enlève alors le vase du feu sans cesser d'agiter. Après 5 minutes on chauffe de nouveau jusqu'à l'ébullition, enfin on filtre comme précédemment.

La farine de malt nécessaire à cette préparation peut s'obtenir facilement à l'aide du malt d'orge que l'on trouve chez les brasseurs; il suffit de le moudre dans un moulin à café ordinaire, puis de le passer au tamis.

Si cette bouillie est préparée convenablement, elle est douce et sucrée comme le lait; une addition de sucre est inutile; elle est assez fluide et se conserve facilement pendant 24 heures.

En Allemagne, l'usage de cette bouillie s'est déjà introduit dans quelques familles, et on s'accorde à lui trouver les qualités d'une nourriture excellente. Elle a un léger goût de farine ou de malt auquel les enfants s'habituent si bien qu'ils la préfèrent bientôt à tout autre aliment.

CHIMIE APPLIQUÉE A L'AGRICULTURE.

Procédé pour rendre imperméables les tonneaux à bière et à alcool, par M. le doct. DULLO (1).

Pour les tonneaux de bière l'auteur recommande le vernis suivant, qui est employé avantageusement dans plusieurs brasseries d'Allemagne. Le tonneau étant bien sec, on lui donne successivement à l'intérieur et au pinceau deux couches d'une solution de :

(1) Boettger, *Polyt. Notizbl* (1865), n° 7, p. 112.

Colophane	250 grammes
Gomme laque	60 —
Térébenthine	1000 —
Cire jaune	15 —

dans 2 litres d'alcool rectifié.

La seconde couche étant sèche, on la recouvre d'une solution de 500 grammes de gomme laque dans 2 litres d'alcool.

Cet enduit ne s'écaille pas et ne communique aucune saveur étrangère à la bière.

Pour les tonneaux à alcool, M. Dullo fait dissoudre au bain-marie 500 grammes de déchets de cuir dans 1 litre d'eau avec addition de 30 grammes d'acide oxalique ; on étend la solution de 1 litre et demi d'eau chaude et on enduit bien l'intérieur du tonneau.

A mesure que l'enduit sèche, il absorbe l'oxygène de l'air, brunit et devient tout à fait insoluble dans l'alcool. Il ne se détache pas et bouche très-bien les pores du bois.

On peut employer des déchets de cuir quelconques, pourvu qu'ils ne soient pas trop lents à se dissoudre, parce que sans cela une trop grande quantité de matière se transformerait en sucre.

Sur la décomposition spontanée du tartre brut, par M. J. HAERLIN (1).

On sait que la qualité d'un vin dépend beaucoup de la quantité de tartre qu'il contient, et que ce sel est nécessaire à sa conservation. En effet, il est probable que dans beaucoup de cas, la maladie du vin provient de sa pauvreté en bitartrate de potasse. Malgré cela, dans quelques pays, notamment en Italie, dans le midi de la France, en Hongrie, etc., on ne cherche guère à conserver au vin tout le tartre qu'il renferme naturellement. Le vin étant laissé très-longtemps sur le moût, une grande quantité de tartre s'en sépare et est enlevée avec la lie. Il est probable que c'est là une des causes pour lesquelles beaucoup de vins du Midi ne se conservent pas.

Les intéressants travaux de M. Pasteur sur les ferments organisés du vin (2) ont conduit l'auteur à examiner au microscope quelques dissolutions d'acide tartrique et de tartre qui avaient été abandonnées à elles-mêmes pendant un certain temps. Dans toutes ces dissolutions il a découvert des ferments organisés qui, évidemment, appartenaient en propre à l'acide tartrique, puisqu'ils affectaient la même forme

(1) Dingler, *Polytech. Journal*, t. CLXXV, p. 218.

(2) *Comptes rendus*, t. LVII, p. 936.

dans les dissolutions d'acide tartrique pur, aussi bien que dans celles des tartrates soit acides, soit neutres.

L'acide tartrique du tartre peut se décomposer non-seulement au contact d'un vin malade, mais aussi après qu'il en a été séparé. Cette décomposition, qui est à peine sensible dans des dissolutions chimiquement pures, est très-forte en présence d'un ferment et de corps fermentescibles; aussi trouve-t-on dans le commerce beaucoup de tartres ayant perdu 10 et même jusqu'à 20 p. $^0/_0$ de leur acide tartrique.

Les essais suivants peuvent rendre compte de ces pertes :

En soumettant à l'analyse un tartre rouge, riche en ferment, provenant de vins d'Italie, l'auteur a trouvé 13,52 p. $^0/_0$ de potasse, ce qui correspond à 54 p. $^0/_0$ de tartrate de potasse; d'un autre côté, le même tartre contenait 17,86 p. $^0/_0$ d'acide tartrique neutralisable, correspondant à 44,8 p. $^0/_0$ de tartrate de potasse. D'après cela, 9,2 p. $^0/_0$ de tartre avaient donc déjà été décomposés. Après une fermentation de 8 jours, à la température de 30°, ce même tartre contenait encore 30 p. $^0/_0$ de tartrate; après 15 jours encore 24,4 p. $^0/_0$, et après un mois il ne s'y trouvait plus que 14,8 p. $^0/_0$ de tartrate de potasse pur. A partir de cette époque, la fermentation cessa et la teneur en tartrate ne diminua plus. Dans l'espace d'un mois, ce tartre brut avait donc perdu 66 p. $^0/_0$ de tartrate de potasse dont l'acide s'était décomposé. La quantité de potasse était, bien entendu, restée la même pendant toute la durée de l'expérience.

Des essais faits sur d'autres espèces de tartres donnèrent des résultats semblables, et l'auteur en a conclu que plus le tartre brut contient de ferment, de pectine, etc., plus il tend à se décomposer.

Beaucoup de tartres bruts, surtout ceux qui proviennent des pays méridionaux, sont dans ce cas, parce que tels qu'on les retire des tonneaux, ils contiennent beaucoup d'impuretés; on les entasse pendant qu'ils sont encore humides, et la température étant généralement favorable à la fermentation, il arrive ainsi qu'une quantité notable de l'acide tartrique est décomposée.

Les tartres provenant des vins d'Allemagne sont en général moins altérés parce qu'ils contiennent moins de matières étrangères; ils ne retiennent pas tant d'humidité et sont séchés plus rapidement. Cependant on fabrique en Allemagne des tartres artificiels dont l'acide est aussi décomposé en quantité plus ou moins grande. En les lessivant par un peu d'eau distillée, filtrant la dissolution et l'évaporant avec précaution, il reste une masse brune amorphe. Si l'on redissout cette masse dans une petite quantité d'eau, on peut parvenir à séparer le

tartre, qui est peu soluble. Par une nouvelle évaporation de la liqueur, on obtient un résidu qui, broyé, donne une poudre d'un jaune brun, facilement soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, et qui, à une température peu supérieure à 100°, donne une masse molle et gluante. Sa dissolution possède une réaction acide, due sans doute à la présence d'un peu de tartre.

En desséchant cette substance à 100°, l'auteur a constaté qu'elle perdait encore 3 p. % d'eau; elle ne contenait pas d'acide acétique, mais, en la soumettant à l'analyse, on y trouva 21,8 p. % de potasse, ce qui correspond à 34,8 p. % d'acide tartrique, ou à 54,5 p. % de tartrate de potasse neutre, ou bien encore à 67,2 p. % de métatartrate de potasse neutre.

En traitant la dissolution par le chlorure de calcium, on obtint un précipité floconneux, ressemblant plus au métatartrate de chaux qu'au tartrate. Ce précipité contenait 18,4 p. % de carbonate de chaux correspondant à 88,1 p. % de tartrate neutre de potasse, ou bien à 58,3 p. % d'acide tartrique.

L'acide acétique produisit, dans une dissolution concentrée, un précipité très-divisé de tartrate acide ou de métatartrate acide de potasse équivalant à 40,3 p. %, ce qui correspond à 50,7 p. % de tartrate neutre de potasse. Comme la quantité d'acide tartrique et de potasse contenue dans le tartre est très-variable, les résultats de ces recherches ne sont que relatifs.

Dans la pratique il est très-difficile de distinguer le tartre ainsi décomposé de celui qui n'a pas été altéré, et beaucoup de personnes, ignorant cette décomposition, se contentent de déterminer la quantité de potasse contenue dans un tartre, et en déduisent la richesse en bitartrate de potasse. Cette manière de procéder conduit à des résultats qui sont évidemment erronés : on trouve bien, en opérant ainsi, quelle quantité de tartrate de potasse existait primitivement dans le tartre soumis à l'analyse, mais nullement celle qui s'y trouve encore au moment de l'essai.

On peut déterminer la quantité d'acide tartrique contenue dans une dissolution en la titrant par la potasse ou la soude; mais cette méthode fournit également des résultats incertains. Il faut beaucoup d'habitude et un œil exercé pour distinguer nettement le point de neutralisation d'une dissolution de tartre, déjà rendue trouble par la présence de lie, de pectine, etc.; de plus, une dissolution alcaline bouillante réagit facilement sur le tartre en partie décomposé et sur les impuretés qu'il contient, ce qui est encore une cause d'erreurs.

Malgré ces inconvénients, cette méthode de dosage, par la potasse ou la soude, donne des résultats qui sont d'une exactitude suffisante dans la plupart des cas.

L'auteur conseille, en terminant, de dessécher aussi vite que possible le tartre brut retiré des tonneaux, afin de ne pas favoriser la fermentation; cette dessiccation doit être faite à une température peu élevée. En observant ces précautions et en conservant le tartre à l'abri de l'humidité, on prévient, autant que possible, la décomposition de l'acide tartrique.

Recherches sur l'action réciproque de la crème de tartre et du sulfate de chaux pour servir à l'étude des vins plâtrés, par MM. BUSSY et BUIGNET (1).

Voici les conclusions énoncées par les auteurs en terminant leur travail :

1° Dans les conditions où l'on a opéré, c'est-à-dire en agissant au sein d'un liquide formé d'eau et d'alcool, dans les proportions qui rappellent la composition moyenne du vin, le sulfate de chaux décompose la crème de tartre sans que le degré d'acidité de la solution soit modifié, 1 équivalent d'acide sulfurique remplaçant 1 équivalent d'acide tartrique.

2° La réaction a lieu entre 1 équivalent de crème de tartre et 1 équivalent de sulfate de chaux. Si l'on ajoute une plus forte proportion de ce dernier sel, l'excès ne prend aucune part à la réaction : on le retrouve inaltéré, en partie à l'état de dissolution dans le liquide, en partie à l'état insoluble dans le dépôt.

3° L'équivalent de sulfate de chaux qui prend part à la réaction est entièrement décomposé, toute sa chaux est changée en tartrate neutre, dont la plus grande partie se précipite; tout son acide sulfurique passe en dissolution dans la liqueur.

4° Après la réaction des deux sels, la liqueur renferme 1 équivalent de potasse, 1 équivalent d'acide sulfurique et 1 équivalent d'acide tartrique, c'est-à-dire les éléments de 1/2 équivalent de crème de tartre et de 1/2 équivalent de bisulfate de potasse.

En d'autres termes, la crème de tartre perd la moitié de son acide tartrique, remplacée par une quantité équivalente d'acide sulfurique.

Cet acide sulfurique paraît exister dans la liqueur à l'état de bisulfate.

5° Dans le plâtrage du vin, soit à la cuve, soit sur le vin lui-même, on est autorisé à penser que les choses se passent d'une manière ana-

(1) *Comptes rendus*, t. LX, p. 211 (1865).

logue entre la crème de tartre du vin et le sulfate de chaux ajouté, sous la réserve toutefois des modifications que peut introduire dans les résultats la pureté plus ou moins grande des matières employées.

Ainsi, avec du sulfate de chaux chargé de carbonate, comme le plâtre de Paris, on saturerait nécessairement une portion des acides libres du vin, et en poussant le plâtrage à l'excès, on n'aurait dans la liqueur que du sulfate neutre de potasse. Mais un semblable liquide, dépourvu de toute acidité, ne saurait être considéré comme du vin.

Des effets de la chaleur pour la conservation et l'amélioration des vins, par M. de VERGNETTE-LAMOTTE (1).

Voici le procédé pratique recommandé par M. Vergnette-Lamotte pour assurer la conservation des vins de Bourgogne en bouteille :

Mettez les vins en bouteille au mois de juillet, en ne choisissant que des vins âgés de deux ans au moins, les fûts qui les contenaient étant, jusqu'à ce moment, restés dans la cave.

Les bouteilles ne seront point bouchées à l'aiguille, mais à la mécanique.

Après le tirage, les bouteilles seront transportées et empilées au grenier. Elles y resteront deux mois, et les vins seront ensuite descendus à la cave, pour y être conservés, comme de coutume, jusqu'à ce qu'on les livre à la consommation.

Le traitement sera plus régulier si l'on dispose d'une étuve.

Au moyen de ce traitement les vins échappent à la maladie, c'est-à-dire que le développement du mycoderme, remarqué dans les vins qui deviennent malades, est entravé, le vin étant pendant quelque temps exposé à l'action d'une température qui peut ne pas dépasser 100°. En opérant ainsi, les mycodermes sont anéantis ou, ce qui est plus probable, les conditions favorables à leur développement sont supprimées.

Cette opération du chauffage a pour effet de *vieillir* le vin, de le dépouiller et de l'amener à cet état où il ne peut *mourir* que de vieillesse. Alors des mycodermes apparaissent différents de ceux que présente le vin malade lorsque l'effet de l'air tamisé a amené les circonstances favorables au développement de cette *gangrène sénile*, si l'on peut s'exprimer ainsi.

Le procédé de M. Vergnette-Lamotte ne peut être appliqué qu'aux vins en bouteille; on comprend que si des vins en fûts étaient exposés à cette alternative de froid et de chaud qui, dans les bouteilles, ne pro-

(1) *Comptes rendus*, t. LX, p. 895 (1865).

voque l'accès de l'air tamisé qu'en proportion très-minime, ils se trouveraient exposés à un renouvellement trop facile de l'air, subiraient bientôt la fermentation acétique que l'on n'évite d'ailleurs dans la bouteille qu'en y laissant le moins d'air possible. Bw.

Même sujet, par M. PASTEUR.

A l'occasion de la communication qui précède, M. Pasteur fait connaître qu'il s'est livré à des expériences semblables à celles de M. Vergnette-Lamotte; il assure la conservation du vin en chauffant les bouteilles pendant une demi-heure à la température de 64°. C'est en somme l'application du procédé Appert, avec la variante de M. Fich. M. Pasteur recommande de remplir entièrement la bouteille; on ficelle le bouchon, la bouteille est placée debout dans l'étuve; le bouchon se soulève, le vin suinte entre le bouchon et le goulot. L'opération terminée, on enlève la bouteille de l'étuve, on renfonce le bouchon, et on goudronne. Le vin ainsi traité à une température de 64° devient stable; il n'a pas vieilli, mais il conserve la faculté de vieillir par l'action lente de l'oxygène. Bw.

Carbonisation des échalas de vignes et des perches de houblonnières, par M. Henri LE CORBEILLER (1).

On sait que les échalas de vigne peuvent durer dix ans lorsqu'ils sont en cœur de chêne; on en remplace un dixième chaque année, et les neuf autres dixièmes doivent être arrachés, épointés et repiqués pour les préserver d'une altération trop grande. Ces frais s'élèvent à 180 fr. par an pour 1 hectare de vignobles, outre les 900 fr. qu'il a fallu d'abord pour garnir l'hectare des 15,000 échalas qu'il peut contenir.

Par le procédé nouveau de carbonisation des bois, au moyen de la lampe Lapparent fils, les mauvais bois peuvent servir parfaitement pour échalas et durent facilement dix années; si l'on emploie le cœur de chêne, la durée se prolonge indéfiniment. Si l'on emploie le peuplier ou le pin maritime, le prix de revient de 15,000 échalas tout carbonisés n'atteint jamais 450 fr.; cette économie de plus de moitié est complétée par la suppression de l'arrachage, de l'épointage, etc. Si, toutefois, on veut faire un arrachage annuel, un simple flambage des parties carbonisées est nécessaire, et la durée des échalas est alors illimitée.

(1) *Journal d'agriculture pratique*, 1865, n° 5.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 14 JUILLET 1865.

Présidence de M. Fordos.

M. SCHNEIDER, professeur au Lycée de Mulhouse, est élu membre non résident.

M. Marc DELAFONTAINE adresse un mémoire imprimé sur la composition des molybdates alcalins, avec la description de leurs formes cristallographiques par M. C. MARIGNAC.

M. DELAVAUD adresse un mémoire sur l'atomicité des éléments.

M. A. NAQUET adresse une note relative à un mémoire de M. CATTON sur plusieurs synthèses organiques.

Il a été impossible à M. NAQUET de reproduire les résultats annoncés par M. CATTON relativement à la formation de l'acide malonique par la réaction simultanée de l'acide carbonique, de l'acide acétique et du sodium.

M. WILLM communique, au nom de M. WALTENHOFEN, professeur à Inspruck, une note relative au spectre de l'azote; l'auteur indique que dans une atmosphère d'azote convenablement raréfiée, les raies violettes s'éteignent avant les raies bleues et les raies vertes; l'ensemble de ses observations lui fait penser que l'azote est probablement un corps composé.

M. OPPENHEIM, tant en son nom qu'en celui de M. PFAUNDLER, communique les résultats de recherches relatives à l'action du cyanure de potassium sur l'acide dinitrophénique, obtenu comme résidu dans la fabrication de l'acide picrique. Les auteurs proposent de désigner le nouvel acide qui se forme dans cette réaction sous le nom d'*acide métapurpurique*, pour rappeler ses analogies avec l'acide isopurpurique.

SÉANCE DU 28 JUILLET 1865.

Présidence de M. Cloëz.

Sont élus membres résidents :

MM. Edouard VAILLANT et Mathieu PLESSY.

Sont élus membres non résidents :

MM. François SUQUET, pharmacien à Nangis (Seine-et-Marne), et ZAVIZIANOS, pharmacien à Corfou (Grèce).

M. SCHÜTZENBERGER expose les résultats de ses recherches relatives aux produits dérivés par réduction de l'isatine.

Le même auteur présente ensuite une note sur l'acide phénique triiodé obtenu par l'action du protochlorure d'iode sur l'acide phénique.

M. SCHÜTZENBERGER rend aussi compte de ses recherches sur les produits d'oxydation de la morphine ; l'auteur a obtenu dans ces réactions une base nouvelle, l'*oxymorphine*.

Le même auteur présente en terminant une note sur l'acétonitrate de chrome.

M. JUNGFLEISCH expose les résultats de ses recherches relatives aux produits chlorés dérivés de la benzine.

M. GAUTIER a étudié l'action de l'acide iodhydrique sur l'acide cyanhydrique ; les éléments de ces deux acides s'unissent équivalent à équivalent pour former un composé cristallisé, étudié par l'auteur, qui présente quelques vues sur sa constitution.

M. BOUIS fait hommage à la Société de la part de M. KOLB, directeur de la fabrique de produits chimiques de M. KUHLMANN, à Amiens, de deux thèses présentées par ce chimiste pour le doctorat ès sciences.

Ces thèses ont pour titres :

1° *Etude de la fabrication de l'acide sulfurique considérée au point de vue théorique et technologique* ;

2° *Etude sur les changements de volumes qui accompagnent les combinaisons d'acide sulfurique et d'eau.*

M. BOUIS, au nom de M. HOUZEAU, présente 1° une note de relative à l'*influence des saisons sur les propriétés de l'air atmosphérique*.

2° Une deuxième note du même auteur ayant pour titre : *Les composés nitreux ne sont pas la cause des altérations que l'air atmosphérique fait subir au papier de tournesol mi-ioduré considéré comme réactif de l'ozone.*

M. WILLM présente, de la part de M. NAQUET, une note relative à l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide thymotique.

M. CLOEZ expose la suite de ses recherches relatives à l'oxydation des huiles grasses sous l'influence de l'oxygène atmosphérique et de la lumière. Il a étudié l'influence des rayons diversement colorés.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

De l'influence des saisons sur les propriétés de l'air atmosphérique, par M. Auguste HOUZEAU.

Dans mes précédentes communications sur l'air atmosphérique, il m'a été possible de reconnaître, en me servant des papiers de tournesol vineux mi-ioduré :

1° L'influence des localités sur la manifestation des propriétés de l'air atmosphérique (Paris, Rouen et la campagne);

2° La variabilité normale des propriétés de l'air (Rouen et la campagne). Mais il était intéressant d'observer si cette variabilité dans la manière d'agir de l'air libre, si capricieuse qu'elle parût être au premier abord, n'était pas l'expression de quelque loi inconnue en météorologie, amplifiée ou amoindrie par certaines influences locales.

Il devenait donc nécessaire, pour résoudre cette question, d'entreprendre une longue série d'observations sur un des points précédemment choisis pour mes premières études, et ce fut à Rouen que je donnai la préférence, par suite des obligations qui m'attachent à cette ville.

Mes expériences eurent lieu dans la partie haute de la ville, au deuxième étage, n° 17, dans la rue Bouquet, située près de la campagne, et elles consistent depuis quatre ans à noter le matin, entre 8 et 9 heures, la température maximum et minimum, la pression barométrique, les indications de l'humidité atmosphérique, l'état du ciel, la direction et l'intensité des vents, et par-dessus tout la manière d'agir de l'air sur mes papiers réactifs exposés à l'abri du soleil et de la pluie.

C'est le résultat principal de ce travail de quatre années que j'ai l'honneur de soumettre aujourd'hui à la Société.

Il donne un nouveau poids à mes premières conclusions relatives à la variabilité de l'air, confirmées depuis, on le sait, par les observations

de M. Pietra Santa, mais il met de plus en évidence cet autre fait nouveau, très-imprévu, savoir : l'influence des saisons sur les propriétés de l'atmosphère.

La preuve de cette assertion, pour l'air de Rouen, est fournie par l'examen des tableaux qui suivent, et qui résument le travail ayant trait à cette partie de la question météorologique soulevée par mes études sur l'air.

Dans le tableau I on a résumé, suivant les saisons, le nombre de jours pendant lesquels l'air a impressionné mes réactifs dans les années 1861-62-63-64.

TABLEAU I.

Activité chimique de l'air suivant les saisons.

Rouen, rue Bouquet.

SAISONS.	NOMBRE DE JOURS où l'air s'est montré actif pendant les années				MOYENNE de la saison.
	1861	1862	1863	1864	
HIVER.					
Janvier, Février, Mars.......	27	26	19	15	22
PRINTEMPS.					
Avril, Mai, Juin.............	65	57	56	46	56
ÉTÉ.					
Juillet, Août, Septembre.....	39	36	36	37	37
AUTOMNE.					
Octobre, Novembre, Décemb.	15	27	14	22	19

L'influence des saisons sur la manifestation des propriétés de l'air est évidente. On remarquera surtout des coïncidences curieuses.

En réunissant les époques de l'année où la fréquence de l'activité de l'atmosphère a atteint son maximum d'intensité et celles où, au contraire, elle s'est manifestée faiblement, on arrive encore à signaler dans notre localité une plus grande discordance dans la manière d'agir de l'air.

Sous ce rapport, on peut, à Rouen, diviser l'année en deux grandes périodes.

La période très-active et la période peu active, ainsi que l'établit le tableau suivant :

Tableau II.

Répartition de l'activité chimique de l'air en deux grandes saisons.

Rouen, rue Bouquet.

SAISONS.	NOMBRE DE JOURS où l'air s'est montré actif pendant les années				MOYENNE de la saison.
	1861	1862	1863	1865	
Saison très-active :					
Printemps, Été	104	39	92	83	93
Saison peu active :					
Automne, Hiver	42	53	33	14	42

Enfin, dans le tableau III, on a placé les éléments qui ont servi à composer le tableau I. C'est la répartition mensuelle du nombre de jours où l'air a coloré les papiers de tournesol mi-iodurés.

Tableau III.

Répartition de l'activité chimique de l'air suivant les mois.

SAISONS.	MOIS.	NOMBRE DE JOURS où l'air s'est montré actif pendant les années				TOTAL mensuel.	MOYENNE du mois.
		1861	1862	1863	1864		
Hiver.	Janvier	3	6	6	3	18	45
	Février	5	11	3	6	25	6.2
	Mars	19	9	10	6	44	11
Printemps.	Avril	24	24	17	12	77	17
	Mai	19	25	20	14	78	19.5
	Juin	22	17	19	20	78	19.5
Été.	Juillet	15	18	13	14	60	15
	Août	8	14	13	16	51	12.7
	Septembre	16	4	10	7	37	9.2
Automne.	Octobre	6	11	3	12	32	8
	Novembre	3	10	8	6	27	6.7
	Décembre	6	6	3	4	19	4.7

Il résulte donc de ces faits, qui sont certains pour la station météorologique de Rouen, que la fréquence de l'activité chimique de l'air atteint son maximum au printemps (mai et juin), pour diminuer sensiblement en été et notablement en automne; elle tend au contraire à reparaître à la fin de l'hiver, où elle devient surtout appréciable au mois de mars.

Si l'examen de l'air, restreint ainsi à une seule localité, n'autorise pas à généraliser de suite les conclusions qu'on en déduit relativement à l'influence que les saisons semblent exercer sur les propriétés de l'atmosphère, il rend du moins cette influence assez probable pour que les météorologistes songent sérieusement à la vérifier dans d'autres stations. C'est même, à la fois, avec l'intention de provoquer ce contrôle, et de le rendre facile, que j'ai prié un opérateur de vouloir bien se charger de la préparation d'un grand nombre de papiers réactifs identiques, et de les déposer chez les principaux fabricants d'instruments de météorologie de Paris.

Dans tous les cas, la coïncidence de l'exaltation chimique avec ce qu'on a appelé le *réveil de la nature*, ne saurait échapper pas plus aux médecins qu'aux agronomes, qui trouveront sans doute dans cette étude une source de nouvelles observations profitables autant à l'hygiène qu'à l'agriculture. Il sera même intéressant de voir quelle part il revient au soleil dans ces grands changements atmosphériques.

Sur l'acétonitrate de chrome, par M. P. SCHÜTZENBERGER.

Dans un travail remarquable sur l'atomicité du fer au maximum ou *ferricum* (1), M. Scheurer-Kestner a étudié une série nouvelle de sels de fer à deux acides, obtenus en faisant réagir les acides monoatomiques sur l'hydrate ferrique, et en faisant intervenir le temps et la chaleur. Parmi ces sels figurent les acétonitrates et les acétochlorures ayant pour formules (2) :

$$\left.\begin{matrix}(Fe^2)^{vi}\\(C^2H^3O)^4\\(AzO^2)^2\end{matrix}\right\}O^6 + 4H^2O\,;\quad \left.\begin{matrix}(Fe^2)^{vi}\\(C^2H^3O)^2\\(AzO^2)^4\end{matrix}\right\}O^6 + 6H^2O\,;\quad \left.\begin{matrix}(Fe^2)^{vi}\\(C^2H^3O)^4\\(AzO^2)\\H\end{matrix}\right\}O^6 + 2H^2O\,;$$

$$\left.\begin{matrix}(Fe^2)^{vi}\\(C^2H^3O)^3\\(AzO^2)\\H^2\end{matrix}\right\}O^6 + 2\,H^2O\,;\quad \left.\begin{matrix}(Fe^2)^{vi}\\(C^2H^3O)^3\\H^3\\Cl\end{matrix}\right\}O^5 + 2\,H^2O.$$

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., t. LXIII, p. 422, et *Bulletin de la Soc. chim.*, t. V, p. 342.

(2) $C = 12$; $H = 1$; $O = 16$; $(Fe^2)^{vi} = 112$; $(Cr^2)^{vi} = 105$.

L'isomorphisme bien connu qui existe entre les sesquioxydes de chrome et de fer m'a fait penser que l'on pourrait réaliser une série de composés analogues avec le chrome. Je ne publie aujourd'hui que les premiers résultats obtenus et uniquement pour prendre date.

J'ai dissous parties égales d'hydrate de chrome précipité par l'ammoniaque et encore en pâte, d'une part dans un léger excès d'acide acétique, de l'autre dans une quantité exactement suffisante d'acide azotique. Les deux liqueurs étant mélangées et la solution convenablement concentrée, j'ai obtenu d'un jour à l'autre une abondante cristallisation d'un sel vert foncé en petits feuillets.

Ces cristaux, égouttés et lavés, ont été purifiés par cristallisation dans l'eau et en dernier lieu dans l'acide acétique cristallisable qui les dissout fort bien à chaud et les abandonne, par le refroidissement, en feuillets verts assez volumineux.

Séché à 100°, le nouveau sel perd une certaine quantité d'eau de cristallisation qui n'a pas encore été déterminée.

Analyse du sel séché à 100° :

I. Matière, 0,773; acide carbonique, 0,672; eau, 0,2865.

II. Matière, 1,115; azote, 25c.c,5; température, 23°,3; hauteur barométrique, 765mm.

III. Matière, 1,560; oxyde de chrome, 0,483.

IV. Matière, 0,716; oxyde de chrome, 0,231.

Ces nombres traduits en centièmes conduisent, pour le sel séché à 100°, à la formule :

$$\left.\begin{matrix}(Cr^2)^{vi} \\ 5(C^2H^3O) \\ (AzO^2)\end{matrix}\right\} O^6 + 2H^2O.$$

			I.	II.	III.	IV.
Cr^2	105	21,08	»	»	21,18	22,14
C^{10}	120	24,09	23,70	»	»	»
H^{19}	19	3,81	4,11	»	»	»
Az	14	2,81	»	2,59	»	»
O^{15}	240	48,21	»	»	»	»
	498	100,00				

Le quintacétonitrate de chrome, chauffé à 300° environ, dégage des vapeurs nitreuses et laisse un résidu d'un jaune sale qui se dissout complétement dans l'eau avec coloration jaune. Ce résidu renferme de l'acide chromique précipitable par l'acétate de plomb.

A une température plus élevée, la masse jaune devient subitement verte par suite de la réduction de l'acide chromique en présence de

l'acétate de chrome qui reste. Malgré cela le produit donne encore une dissolution d'un beau vert, dans l'eau.

Dans mon prochain travail, je présenterai la suite de mes recherches sur cette question.

Il est évident, d'après cette composition du sel, que l'on peut diminuer de beaucoup la proportion d'azotate de chrome que j'avais primitivement employée.

Note sur une combinaison d'acide cyanhydrique et d'acide iodhydrique, par M. Arm. GAUTIER.

Je me suis proposé de produire la phosphocyanamine $Ph\begin{cases}Cy\\H\\H\end{cases}$ par l'action de l'hydrogène phosphoré gazeux sur l'iodure de cyanogène. La réaction principale se complique de réactions secondaires que j'étudie depuis quelque temps.

Dans le cours de ces recherches j'avais observé la production d'un composé tout à fait exempt de phosphore, très-peu soluble dans l'éther, et qui me fit supposer l'existence d'une combinaison des acides cyanhydrique et iodhydrique qui se forment dans la réaction précédente; c'est ce qu'a confirmé, en effet, l'expérience directe.

J'ai obtenu cette combinaison en faisant arriver à la fois dans un grand ballon un courant d'acide cyanhydrique et d'acide iodhydrique desséchés; les deux gaz se combinent aussitôt à la température ambiante en un corps blanc amorphe qui se précipite sur les parois du récipient.

Dans d'autres opérations j'ai fait passer dans de l'acide cyanhydrique anhydre, entouré de la glace, de l'acide iodhydrique gazeux. Le liquide se solidifie bientôt en une masse presque blanche. Les deux corps se combinent aussi aisément que l'ammoniaque et l'acide iodhydrique.

Le lavage du composé par l'éther lui enlève l'excédant d'acide iodhydrique et d'acide cyanhydrique ainsi qu'un peu d'iode libre; il est alors à peu près pur, et on peut le faire cristalliser dans l'alcool absolu.

C'est un corps solide en cristaux blancs paraissant appartenir au système rhomboédrique, sans odeur, de saveur fraîche et salée, puis légèrement amère, mais *nullement acide;* l'eau et l'alcool le dissolvent très-aisément, il est très-peu soluble dans l'éther; il ne paraît pas notablement attirer l'humidité atmosphérique.

Il est infusible, mais peut se sublimer dans l'air sec sans éprouver de décomposition notable; une petite quantité d'iode est mise en liberté,

il n'y a pas de dépôt de charbon; la volatilisation semble se faire vers 350 à 400°; mais elle commence déjà en partie à 180°. Soumis quelque temps à 150°, il devient grisâtre et comme terreux. La lumière solaire ne l'altère pas.

Les analyses faites jusqu'ici me permettent d'attribuer à ce corps la composition GAzH^2I, et ses propriétés de l'envisager comme un iodure d'ammonium dans lequel le radical triatomique GH tient la place de H^3. Je représenterai donc ce corps par la formule :

$$\text{Az}\begin{cases}\text{GH}'''\\ \text{H}\\ \text{I}\end{cases}.$$

On voit que c'est l'iodure du plus simple des ammoniums composés. Dans cette combinaison toutes les propriétés du cyanogène ou de l'acide cyanhydrique ont complétement disparu. La dissolution aqueuse est neutre aux papiers ou à peu près, mais s'acidifie peu à peu. Le corps en poudre, humecté de très-peu d'eau et chauffé quelque temps, donne des cristaux d'iodure d'ammonium et dégage de l'acide formique qui se dépose en gouttelettes liquides sur les parois du tube.

Il est du reste impossible de déceler trace d'acide cyanhydrique dans la solution aqueuse.

L'action de l'eau s'explique donc ainsi :

$$\text{Az}\begin{cases}\text{CH}'''\\ \text{H}\\ \text{I}\end{cases} + 2\text{H}^2\text{O} = \text{Az}\begin{cases}\text{H}^3\\ \text{H}\\ \text{I}\end{cases} + \text{GH}^2\text{O}^2.$$

Traité par la potasse étendue, ce composé dégage *aussitôt tout son azote* à l'état d'ammoniaque; il se produit de l'iodure et du formiate de potassium, *mais pas la plus petite quantité de cyanure.*

L'azotate d'argent précipite aussi tout l'iode. L'iodure est mélangé d'un composé blanc soluble dans un excès d'eau.

Le bichlorure de platine se réduit en partie, en même temps qu'il se forme un corps cristallin jaunâtre qui n'a pas encore été analysé.

L'acide bromhydrique agit comme l'acide iodhydrique sur l'acide cyanhydrique; on n'a pas encore étudié cette combinaison; on n'a pas, jusqu'ici, essayé l'action de l'acide chlorhydrique gazeux.

Comme le composé précédent, l'acide cyanhydrique, les cyanures organiques solubles, les cyanures métalliques eux-mêmes donnent, par l'action de l'eau et des bases, de l'ammoniaque et de l'acide formique. Mais dans ces combinaisons le cyanogène ne disparaît que peu à peu, et leur solution présente longtemps les propriétés caractéristiques des cyanures. Ce n'est donc que progressivement, et par la réaction pro-

longée de l'eau ou des bases, que l'azote de ces composés passe au type ammoniaque.

Dans la combinaison que je viens de décrire, au contraire, le cyanogène a complétement disparu, et la potasse étendue dégage immédiatement tout l'azote à l'état d'ammoniaque, en même temps qu'elle se combine à l'iode. C'est absolument ce qui arriverait pour l'iodhydrate d'ammoniaque.

J'en étais là de ces recherches lorsque j'ai lu dans un mémoire de M. Cahours sur les radicaux organo-métalliques (1) les lignes suivantes :

« M. Gal, dans un travail intéressant, encore inédit, vient de réaliser la formation d'une série de combinaisons très-nettement cristallisées résultant de l'union d'une molécule d'acide chlorhydrique ou bromhydrique avec les acides cyanhydrique et cyanique. »

Ces lignes m'ont déterminé à porter aussitôt à la connaissance de la Société chimique, dans la séance du vendredi 28 juillet, les faits précédents, bien que leur étude fût inachevée. M. Gal n'a, du reste, rien publié encore à cet égard ni dans ses mémoires ni dans sa thèse soutenue le mercredi 25 juillet dernier. Ma communication à la Société et la note précédente établissent donc l'originalité de ces recherches que je me propose de poursuivre.

J'ai fait ce travail dans le laboratoire de M. le professeur Wurtz.

Sur un mémoire de M. Catton, relatif à plusieurs synthèses organiques, par M. A. NAQUET.

On trouve dans le *Bulletin de la Société chimique* (nouvelle série, t. II, (1864), l'exposé de travaux qui auraient été exécutés par M. Catton, lequel, entre autres synthèses remarquables, aurait obtenu l'acide malonique en dirigeant un courant d'acide carbonique dans l'acide acétique en présence du sodium.

Cette expérience m'avait donné l'idée de préparer l'acide phtalique par une réaction analogue et en partant de l'acide benzoïque. En conséquence j'ai dissous de l'acide benzoïque dans un hydrocarbure tout à fait privé d'oxygène. J'y ai ajouté du sodium et j'ai dirigé à travers la masse un courant d'acide carbonique en maintenant la température entre 100° et 130°

La masse a été reprise par l'eau, l'hydrocarbure séparé par le moyen d'un entonnoir à robinet. Puis la solution aqueuse a été saturée exactement par l'acide azotique et précipitée par l'azotate d'argent. Le pré-

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouvelle série, t. IV, p. 51 (juillet 1865).

cipité purifié par cristallisation dans l'eau bouillante présentait tous les caractères du benzoate d'argent.

Il a donné à l'analyse :

Ag 47,30

Le benzoate d'argent exige

Ag 47,06.

Pour plus de certitude, on a précipité une seconde partie de la liqueur par un excès d'azotate de fer au maximum, et après avoir filtré on a sursaturé par l'acide chlorhydrique et agité avec de l'éther. Le dernier n'a dissous aucune matière ressemblant à l'acide phtalique.

Ayant échoué en dissolvant l'acide benzoïque dans un hydrocarbure, j'ai essayé d'opérer avec une solution aqueuse et en remplaçant le sodium par l'amalgame du même métal afin de rendre la réaction plus lente. La réaction ayant été continuée pendant près de 6 heures, les résultats ont été les mêmes que précédemment.

J'ai dû conclure de ces expériences qu'il ne se forme pas d'acide phtalique lorsqu'on fait agir simultanément le sodium et l'acide carbonique sur l'acide benzoïque. Ce résultat m'a étonné. On sait en effet que les composés aromatiques présentent d'ordinaire une plasticité plus grande que les composés gras correspondants. J'ai été amené par ces considérations à me demander si M. Catton n'aurait point été induit en erreur en croyant que l'acide malonique se forme dans une réaction analogue au moyen de l'acide acétique.

Voulant vérifier le fait, j'ai fait agir de l'amalgame de sodium sur l'acide acétique soit concentré soit étendu, en même temps qu'un courant d'acide carbonique traversait le mélange. A la fin la liqueur étant neutralisée par l'acide acétique j'y ai ajouté une solution d'acétate de plomb. Il s'est produit un précipité que j'ai pris tout d'abord pour du malonate plombique, mais qui n'était en réalité que du carbonate de plomb pur.

Quelques variées qu'aient été les expériences, les résultats sont restés invariablement les mêmes.

Je ne voudrais pas en conclure encore que M. Catton n'a pas obtenu l'acide malonique. Cet auteur n'indiquant nullement dans son mémoire les conditions de ses expériences, il est difficile de se placer avec certitude dans des conditions identiques aux siennes. Il est toutefois démontré que la synthèse de l'acide malonique par le procédé qu'il indique est moins facile qu'il ne paraît le supposer.

Il serait à désirer que M. Catton reprît ses expériences pour s'assurer qu'il n'a pas été victime de quelque erreur, ou tout au moins qu'il fît connaître avec détails la manière dont il a opéré, afin qu'on pût vérifier ses assertions.

Je n'aurais certainement pas publié ces résultats négatifs si je ne jugeais aussi utile à la science de détruire une erreur que d'apporter une vérité nouvelle.

Action du perchlorure de phosphore sur l'acide thymotique, par M. A. NAQUET.

Tout le monde sait que M. Chiozza d'abord, M. Kolbe plus tard, sont parvenus, en faisant agir le perchlorure de phosphore sur l'acide salycilique, à transformer cet acide en un bichlorure provenant de la substitution de deux atomes de chlore à deux résidus d'eau HO.

$$\left.\begin{matrix}C^7H^4O''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2\,PhCl^5 = 2\,PhCl^3O + 2\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^7H^4O''\\Cl^2\end{matrix}\right\}.$$

Ac. salicylique. — Perchlorure de phosphore. — Oxychlorure de phosphore. — Acide chlorhydrique. — Dichlorure de salicyle.

On sait en outre que ce dichlorure, sous l'action de l'eau, n'échange que la moitié de son chlore contre le résidu HO et se transforme en un acide chloré

$$\left.\begin{matrix}C^7H^4ClO''\\H\end{matrix}\right\}O$$

qui, soumis à l'influence de l'hydrogène naissant, se convertit en acide benzoïque

$$\left.\begin{matrix}C^7H^4O''\\Cl^2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^7H^4OCl''\\H\end{matrix}\right\}O +$$

Dichlorure de salicyle. — Eau. — Acide chlorhydrique.

$$2\left(\left.\begin{matrix}C^7H^4OCl''\\H\end{matrix}\right\}O\right) + 2\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}O\right) + 2\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}.$$

Hydrogène. — Ac. benzoïque. — Acide chlorhydrique.

Cette réaction paraissait jusqu'ici générale. En effet, dans une autre série, l'acide lactique, qui est analogue à l'acide salicylique, a pu être transformé de même en acide propionique.

Tout portait donc à croire que, par une réaction semblable, l'acide thymotique $C^{11}H^{14}O^3$ donnerait un acide répondant à la formule :

$$C^{11}H^{14}O^2.$$

Déjà un acide de cette dernière composition a été obtenu par M. Rossi en faisant agir le cyanure de cumyle sur la potasse ; mais l'a-

cide ainsi préparé représente non le véritable homologue de l'acide benzoïque et de l'acide toluique de Noad, mais bien l'homologue de l'acide alpha-toluique.

Au point de vue de la synthèse dans la série aromatique, il était donc intéressant de rechercher si l'acide obtenu au moyen de l'acide thymotique, c'est-à-dire au moyen du thymol, serait identique ou simplement isomère du précédent.

Tels sont les motifs qui m'ont porté à étudier l'action que le perchlorure de phosphore exerce sur l'acide thymotique.

Les résultats ont été tout autres que ceux auxquels je m'attendais; mais tels qu'ils sont, ils sont loin d'être dénués d'intérêt.

Pour me placer dans les conditions où s'était placé M. Kolbe, j'ai mis dans une cornue tubulée 1 molécule de thymotate de soude bien sec et 2 molécules de perchlorure de phosphore; la réaction a été très-vive, et sous sa seule influence il a distillé beaucoup d'oxychlorure de phosphore. Lorsque la réaction a été un peu calmée, j'ai chauffé jusqu'à 200°, en ayant soin de faire le vide dans l'appareil. J'espérais qu'il distillerait dans ces conditions un dichlorure $C^{11}H^{12}OCl^2$; mais rien absolument n'est passé à la distillation, et il est resté dans la cornue une matière pâteuse qui est devenue tout à fait solide en se refroidissant.

Cette matière a été traitée par l'eau pour la débarrasser de l'oxychlorure et du perchlorure de phosphore ainsi que du chlorure de sodium qu'elle contenait ou pouvait contenir, puis on l'a agitée avec de l'éther où elle s'est dissoute entièrement.

La solution éthérée, évaporée au bain-marie, a abandonné une substance gommeuse qui ne renfermait aucune trace de chlore.

Cette substance, traitée par l'eau bouillante, a abandonné à ce liquide une matière douée de propriétés acides et qui précipitait abondamment en blanc les persels de fer, même en présence d'un excès d'acide.

Lorsque les solutions aqueuses ont cessé de précipiter les persels de fer, la matière restée insoluble a été bouillie avec une dissolution étendue de potasse où elle s'est dissoute partiellement. La solution alcaline, séparée de la partie indissoute, a donné, avec l'acide chlorhydrique, un précipité d'acide thymotique fortement coloré en jaune.

Enfin la matière insoluble dans l'eau et les solutions alcalines a été dissoute dans l'alcool et purifiée par plusieurs cristallisations dans ce liquide. Elle était en majeure partie composée d'un corps cristallisable

auquel je donne le nom de *thymotide*; elle renfermait en outre un peu de résine jaunâtre. Je passerai en revue ces divers corps.

Sel ferrique. — Le précipité blanc obtenu en précipitant les premières solutions aqueuses par les sels de fer au maximum, a été lavé à l'eau bouillante jusqu'à ce que les eaux de lavage ne se colorassent plus en rouge par le sulfocyanure de potassium; on l'a ensuite desséché à l'étuve à 110°.

Dans ces conditions, le sel présentait une masse amorphe insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide azotique concentré, dans l'ammoniaque et dans l'alcool.

Afin de le purifier on l'a dissous dans l'alcool, puis on a filtré la solution et on l'a évaporée au bain-marie; le résidu a été séché à l'étuve à 110°, puis analysé.

Les analyses ont montré que ce composé renferme du phosphore, mais elles n'ont conduit à aucune formule probable; d'ailleurs les produits provenant de préparations différentes donnent des nombres assez éloignés les uns des autres. Ce sel n'est donc qu'un mélange.

J'ai fait bouillir ce mélange avec du sulfure ammonique, et après avoir filtré pour éliminer le sulfure de fer qui s'était formé, j'ai évaporé de nouveau pour chasser l'excès de sulfure d'ammonium. J'ai filtré une seconde fois et j'ai précipité par l'azotate de plomb.

Le précipité plombique bien lavé a été mis en suspension dans l'eau, puis soumis à l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré. Il s'est déposé du sulfure de plomb et la liqueur est devenue fort acide. On a fait bouillir le tout pour éliminer l'excès d'hydrogène sulfuré, et l'on a filtré le liquide encore chaud.

Par le refroidissement il s'est déposé de belles aiguilles, constituant l'acide thymotique.

La liqueur débarrassée de ces aiguilles ne précipitait pas l'azotate d'argent ni les sels ferriques. Saturée par l'ammoniaque, elle donnait avec les sels d'argent et de magnésie, ainsi qu'avec le molybdate ammonique, tous les caractères des phosphates.

Ainsi, sous l'influence des réactions auxquelles je l'ai soumis, le sel ferrique s'est dédoublé en acide thymotique et en acide phosphorique.

Pour m'expliquer ce résultat j'avais pensé d'abord que le sel ferrique était un simple mélange de phosphate et de thymotate de fer, mais je n'ai pas tardé à m'apercevoir que cette explication était inadmissible. En effet, le thymotate pas plus que le phosphate de fer ne se précipitent en présence d'un excès d'acide, le phosphate ferrique est

insoluble dans l'alcool et le thymotate de fer est bleu, tandis que le précipité obtenu par moi était blanc.

D'ailleurs en faisant des mélanges artificiels d'acides phosporique et thymotique, je n'ai rien obtenu de semblable au précipité ferrique que je décris en ce moment. Si les liqueurs étaient fortement chargées en acide phosphorique, je n'obtenais aucun précipité; si elles contenaient très-peu d'acide phosphorique, il se formait un précipité bleu; jamais il ne s'est formé de précipité blanc soluble dans l'alcool.

Il me semble que l'on peut se rendre compte des résultats que je viens d'énoncer en admettant que dans la réaction du thymotate de soude sur le perchlorure de phosphore il s'est formé un acide conjugué renfermant les éléments de l'acide thymotique et de l'acide phosphorique. Cet acide conjugué, susceptible de se réduire en ses éléments en absorbant de l'eau lorsqu'on cherche à l'isoler, donnerait un précipité avec les persels de fer, et le précipité que j'ai obtenu ne serait que le sel ferrique fort impur de cet acide.

Un sel acide étant difficile à isoler et présentant peu d'intérêt, j'en ai abandonné l'étude.

Acide thymotique. — J'ai dit que la solution alcaline qui avait été bouillie avec la substance débarrassée de l'acide phospho-thymotique donnait, avec l'acide chlorhydrique, un précipité d'acide thymotique.

En effet, ce précipité se dissolvait en partie dans l'eau bouillante et cristallisait en petites aiguilles par le refroidissement de la liqueur. La solution aqueuse donnait avec les persels de fer la coloration bleu-foncé caractéristique de l'acide thymotique, et la substance dissoute dans l'alcool donnait par l'évaporation de ce liquide des cristaux identiques avec ceux que donne ce dernier acide.

Pour plus de certitude, on a transformé l'acide thymotique en sel d'argent; on a purifié ce sel en le dissolvant dans l'eau bouillante et le faisant déposer par le refroidissement de sa solution, puis on a déterminé la quantité d'argent qu'il renferme.

$0^{gr},2055$ de matière ont laissé un résidu d'argent métallique qui pesait $0^{gr},074$.

Ces nombres traduits en centièmes donnent :

Ag	36

La théorie indique pour le thymotate d'argent

Ag	35,88

Cet acide thymotique provient-il d'une portion du thymotate de soude primitif qui aurait échappé à l'action du perchlorure de phos-

phore, a-t-il été régénéré lorsqu'on a fait agir l'eau sur le produit de la réaction? C'est ce que je n'ai pu savoir.

Quoi qu'il en soit, la quantité d'acide thymotique que l'on obtient est toujours d'autant moindre qu'on a chauffé plus longtemps le perchlorure de phosphore avec le thymotate de soude avant de traiter par l'eau.

Thymotide. — Ce produit, insoluble dans l'eau et dans la potasse, se dissout avec quelque difficulté dans l'alcool froid; il se dissout un peu plus facilement dans l'alcool bouillant. Par l'évaporation de sa dissolution alcoolique il cristallise en aiguilles qui sont quelquefois assez volumineuses, mais le plus ordinairement petites, très-souvent même microscopiques. Lorsque ces cristaux sont très-petits, ils apparaissent sous la forme d'une poudre cristalline blanche; lorsqu'ils sont plus volumineux, ils sont tout à fait transparents: ils fondent à 187°. C'est pour ces cristaux que je propose le nom de thymotide.

Soumis à l'analyse, la thymotide a fourni les nombres suivants :

I. 0gr,13675 de substance ont donné 0gr,3755 d'acide carbonique et 0gr,09 d'eau.

II. 0gr,10925 de substance ont donné 0gr,297 d'acide carbonique. L'eau a été perdue.

III. 0gr,39275 de substance ont donné 1gr,08675 d'acide carbonique et 0gr,25175 d'eau.

Ces nombres traduits en centièmes donnent :

	I.	II.	III.
$\mathrm{\bar{C}}$	74,88	75,00	74,89
H	7,36	perdu	7,06

Les analyses I et II ont été faites sur des portions de matière provenant du fractionnement par dissolution dans l'alcool du produit d'une seule opération; l'analyse III a été faite avec les produits mêlés de deux autres opérations.

La formule de la thymotide qui se déduit des analyses précédentes est $\mathrm{\bar{C}^{11}H^{12}\bar{O}^{2}}$.

Cette formule exige en effet.

$\mathrm{\bar{C}}$	75,00
H	6,81

La formation de la thymotide au moyen du perchlorure de phosphore peut être exprimée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Acide thymotique.}}{\mathrm{\bar{C}^{11}H^{14}\bar{O}^{2}}} + \underset{\text{Perchlorure de phosphore.}}{\mathrm{PhCl^{5}}} = \underset{\text{Oxychlorure de phosphore.}}{\mathrm{PhCl^{3}\bar{O}}} + 2\underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left(\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{Cl}\end{matrix}\right\})} + \underset{\text{Thymotide.}}{\mathrm{\bar{C}^{11}H^{12}\bar{O}^{2}}}.$$

Lorsqu'on chauffe la thymotide avec l'eau, même à 200°, et pendant plusieurs heures consécutives, elle ne subit aucune altération. Elle ne paraît pas non plus s'altérer lorsqu'on la chauffe à 150° avec une solution aqueuse de potasse; mais lorsqu'on la projette dans la soude ou dans la potasse en fusion, il y a réaction sans qu'il se dégage cependant aucun gaz, et en reprenant par l'eau après le refroidisssement, on obtient une liqueur qui renferme un thymotate alcalin.

Pour m'assurer de la présence du thymotate dans la liqueur, j'ai saturé cette dernière par l'acide chlorhydrique; il s'est fait un précipité blanc qui a été séparé par l'éther. La matière qui est restée après l'évaporation de ce dernier liquide a été reprise par l'eau bouillante; elle a fourni une solution qui colorait en bleu les persels de fer et qui déposait par le refroidissement des aiguilles cristallines. Traitée par l'acide azotique dilué, elle s'est transformée très-rapidement en une substance colorante d'un beau jaune.

Toutes ces propriétés sont celles de l'acide thymotique. Pour plus de certitude, j'ai préparé le sel d'argent de cet acide, et après l'avoir purifié comme à l'ordinaire, j'en ai dosé l'argent.

0gr,2455 de substance m'ont donné 0gr,09 d'argent métallique, ce qui, traduit en centièmes, donne :

Ag	36,60

Le thymotate d'argent exigeait :

Ag	35,88

L'excès d'argent est dû à ce que le sel avait été un peu altéré par la lumière pendant qu'il se déposait de sa solution aqueuse bouillante.

La réaction de la thymotide sur la potasse peut être exprimée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Thymotide.}}{C^{11}H^{12}O^{2}} + \underset{\text{Potasse}}{\left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Thymotate de potasse.}}{\left.\begin{matrix}C^{11}H^{12}O\\KH\end{matrix}\right\}O^{2}}.$$

La thymotide, quoique s'éloignant un peu par ses propriétés des anhydrides des acides proprement dits, puisqu'elle exige l'action des alcalis fondus pour fixer les éléments de l'eau, ne diffère cependant de l'acide thymotique que par 1 molécule d'eau qu'elle contient en moins. On pourrait la considérer come étant à l'acide thymotique ce que la coumarine est à l'acide coumarique, et peut-être ce que le camphre est à l'acide campholique.

Les relations de formules qui existent entre la thymotide et l'acide thymotique m'ont fait penser que l'on obtiendrait peut-être celle-là par la déshydratation directe de l'acide au moyen de l'anhydride phosphorique. C'est en effet ce qui a lieu.

Lorsqu'on chauffe à 180° environ un mélange d'anhydride phosphorique et d'acide thymotique, la masse devient pâteuse. Si on ajoute à ce moment de l'eau ou une solution alcaline diluée et que l'on fasse bouillir quelque temps, il reste une matière insoluble. Celle-ci, purifiée par plusieurs cristallisations d'alcool, affecte la forme de cristaux aiguillés en tout semblables à ceux de la thymotide obtenue par le perchlorure de phosphore et qui possèdent d'ailleurs tous les caractères physiques de cette substance. Pour plus de certitude, j'ai fait l'analyse de ces cristaux.

0gr,39275 de matière ont fourni 1gr,0725 d'acide carbonique et 0gr,25075 d'eau.

Ces nombres traduits en centièmes donnent :

		Thymotide.
G	74,50	75,00
H	7,09	6,81

Des analyses et des réactions nombreuses confirment donc la formule que nous avons admise pour la thymotide.

Résine. — Dans une seule opération où j'avais chauffé le mélange de perchlorure de phosphore et d'acide thymotique plus qu'à l'ordinaire, j'ai obtenu une quantité de cette résine suffisante pour l'examen. Dans cette même opération je n'ai point obtenu ou presque point de cristaux. Cela me porte à croire que la résine se forme secondairement aux dépens de la thymotide.

Cette résine a été analysée :

I. 0gr,443 de matière ont donné 1gr,2155 d'acide carbonique et 0gr,31475 d'eau.

II. 0gr,3845 de matière ont donné 1gr,0555 d'acide carbonique et 0gr,2755 d'eau.

Ces nombres traduits en centièmes donnent :

	I.	II.
G	74,83	74,86
H	7,89	7,96

nombres qui se rapprochent assez de ceux qu'exige la formule de la thymotide

G 75,00 H 6,81

Il y a, il est vrai, un excès d'hydrogène, mais on n'en peut rien

conclure à l'égard d'une résine qu'on ne réussit jamais à purifier complétement.

Il serait très-possible, d'après ces analyses, que la résine dont il s'agit fût un produit de condensation de la thymotide ou même un simple polymère de ce corps, d'autant qu'elle paraît aussi fournir de l'acide thymotique sous l'influence de la potasse en fusion.

Les réactions que je viens de décrire sont en partie analogues à celles qu'a obtenues Gerhardt en traitant l'acide salicylique par l'oxychlorure de phosphore. On doit donc considérer l'acide thymotique comme le véritable homologue de l'acide salicylique, la différence observée relativement à l'action qu'exerce le perchlorure de phosphore sur ces deux acides tenant seulement à la plus grande complication moléculaire et, par suite, à la moins grande stabilité de l'acide thymotique.

Ce travail a été exécuté au laboratoire de chimie de l'Institut technique de Palerme.

Action du cyanure de potassium sur l'acide dinitrophénique, par MM. PFAUNDLER et OPPENHEIM.

Les eaux-mères de la fabrication de l'acide picrique constituent une masse sirupeuse non attaquable par l'acide azotique ordinaire. MM. Coblentz frères, en saturant ces liquides avec de la baryte, ont obtenu de beaux prismes rhomboïdaux obliques bruns, de plus d'un centimètre de longueur. Ils ont eu l'obligeance d'en mettre à notre disposition une quantité suffisante pour les expériences suivantes.

Ces cristaux sont loin d'être purs; ils donnent par leur décomposition avec l'acide chlorhydrique un acide soluble dans l'eau chaude et un résidu résineux. L'acide purifié par plusieurs cristallisations répond par ses propriétés et sa composition à l'acide dinitrophénique :

	Trouvé.	Calculé.
C	38,25	39,12
H	2,31	2,18

On l'obtient pur en le transformant en sel de potassium; on sépare ainsi des traces de picrate de potassium, qui est moins soluble que le dinitrophénate.

Traité par l'acide azotique fumant, il fournit de l'acide picrique.

	Trouvé.	Calculé.
C	31,61	31,44
H	1,49	1,31

On sait que M. Hlasiwetz et M. Baeyer ont produit l'isopurpurate de potassium en traitant l'acide picrique par le cyanure de potassium, et M. Baeyer a déjà constaté, en 1859, l'action de ce sel sur l'acide dinitrophénique sans pousser plus loin cette observation. Il nous a semblé utile de continuer l'étude de cette réaction.

Dans ce but, une partie d'acide dinitrophénique pur a été dissoute dans l'alcool ou dans l'eau, et versée goutte à goutte dans une solution de cyanure de potassium chauffée à 60°. On obtient ainsi un dégagement d'ammoniaque et une solution d'un rouge-brunâtre qui donne par le refroidissement une poudre cristalline très-foncée. Ce sel est très-instable. Sa solution devient brune par l'ébullition, et dépose un sel qui ne se dissout qu'incomplètement, en laissant un résidu charbonneux; si l'on expose le sel humide à la température du bain-marie, il subit la même transformation. On l'a purifié en le lavant avec une petite quantité d'eau froide, et en le faisant de nouveau cristalliser dans l'eau chaude. On a mis de côté la première cristallisation pour ne soumettre à l'étude que la poudre cristalline rouge qui se dépose après. Elle a été exprimée dans une toile et desséchée au-dessus de l'acide sulfurique. Elle se présente alors sous la forme d'une substance d'un rouge foncé et d'un éclat métallique, soluble dans l'eau et dans l'alcool avec une couleur cramoisie très-intense. Pour l'obtenir pure, on ne doit la préparer qu'en petites quantités. La solution possède l'odeur de l'acide cyanique, circonstance que M. Hlasiwetz a aussi observée dans la solution de l'isopurpurate de potassium.

Elle est trop instable pour servir dans la teinture.

On n'a pas réussi à isoler l'acide, qui se décompose comme le fait aussi l'acide isopurpurique lorsqu'on traite ses sels par des acides plus énergiques.

Le sel de potassium, une fois séché à l'air, peut être exposé à la température de 100° sans se décomposer. On l'a soumis à l'analyse, après l'avoir chauffé pendant trois heures au bain-marie.

I. $0^{gr},1920$ de substance ont donné : $0^{gr},059$ K^2SO^4.

II. $0^{gr},2345$ ont donné par la combustion à l'aide du chromate de plomb : $0^{gr},2977$, CO^2 et $0^{gr},2345$ H^2O.

III. $0^{gr},228$ de substance ont donné $40^{c.c.},25$ d'azote, le baromètre marquant $759^{mm},6$, et le thermomètre $18^{o},5$. Ce qui correspond à $36^{c.c},3$ à 760^{mm} et 0°.

IV. Chauffée à 150°, la substance a perdu de l'eau sans subir d'autre transformation. $0^{gr},543$ ont perdu $0^{gr},037$ d'eau.

Ces résultats conduisent à la formule :

$$C^8H^5KN^4O^4 + H^2O.$$

	Calculé.	Trouvé.
C^8	34,50	34,62
H^7	2,52	2,56
K	14,09	13,81
Az^4	20,12	20,06
O^5	28,75	»
H^2O	6,47	7,31

La formule que M. Hlasiwetz a proposée pour l'isopurpurate de potassium est $C^8H^4KAz^5O^6$. Il existe entre ces deux sels les mêmes rapports qu'entre l'acide dinitrophénique et l'acide trinitrophénique, le premier diffère du second par un atome d'hydrogène en plus et par AzO^2 en moins. Il cristallise, en outre, avec une molécule d'eau de cristallisation. Nous proposons pour l'acide de ce sel le nom d'*acide métapurpurique.*

Métapurpurpurate de potassium. — Sa dissolution donne des précipités d'un brun foncé avec la plupart des solutions métalliques et avec les chlorures de baryum et de strontium.

Le sel d'argent retient avec ténacité une portion du sel de potassium qui sert à sa préparation. Il est rouge et d'un éclat métallique vert. Lavé jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus que très-peu colorées, desséché et analysé, il a fourni 31,8 p. $^0/_0$ d'argent, tandis que la théorie exige 32,8 p. $^0/_0$

Si nous admettons les idées que M. Hlasiwetz (1) a exprimées dans son travail sur les isopurpurates, l'acide métapurpurique serait :

$$C^6H^4(AzO^2)Az^2(CHAzO).$$

En adoptant l'opinion que M. Baeyer (2) a émise quant à la formule de l'acide isopurpurique (picrocyanique), la formule de notre acide serait $C^6H^4(AzO^2)(AzCy^2)O$. Elle contient 1 molécule d'eau de moins que la première.

L'analyse du métapurpurate de potassium conduit à la composition d'un sel de l'acide représenté par la première formule, plus 1 molécule d'eau. Il devrait perdre 2 molécules d'eau par la chaleur, pour correspondre à la formule de M. Baeyer. Il n'en perd qu'une seule molécule, et cette circonstance est en faveur de la première des formules données plus haut.

(1) Rapports de l'Académie de Vienne, 1857.

(2) *L'Institut*, 1859.

Toutefois les faits connus ne suffisent pas pour s'arrêter à des formules rationnelles de ces composés.

Le produit obtenu dernièrement par M. Finck, par la réaction du cyanure du potassium sur l'acide chrysamique, ne s'accorde avec aucune des opinions émises plus haut.

Pour éclaircir cette question, il serait désirable de connaître l'action qu'exerce le cyanure de potassium sur les corps mononitrés. Mais cette réaction n'a pas lieu dans les conditions ordinaires.

Ni l'acide nitrobenzoïque, comme l'a fait remarquer M. Finck, ni la nitrobenzine, ni la nitronaphtaline, ne sont attaqués par une solution de cyanure de potassium.

La binitrobenzine et la binitronaphthaline sont transformées par ce réactif en substances rouges et vertes, tellement décomposables qu'elles se soustraient à toute recherche. Pour finir l'exposé de cette étude, nous remarquerons que la propriété des métapurpurates de se décomposer très-facilement, est partagée par d'autres dérivés de l'acide dinitrophénique. M. Saytzeff et l'un de nous ont étudié l'action de l'iode et du phosphore sur une solution de cet acide. L'iodure cristallin, obtenu de cette manière, se décompose lorsqu'on cherche à le purifier. D'après quelques analyses approximatives, ce corps contient de l'oxygène. L'action de l'acide iodhydrique sur l'acide dinitrophénique paraît donc se distinguer de celle que subit l'acide picrique sous l'influence du même agent. Cet acide donne, comme on sait, une triamine, tandis que le corps obtenu à l'aide de l'acide dinitrophénique paraît être l'iodure d'un acide amidé.

Note sur l'acide phénique triiodé, par M. P. SCHÜTZENBERGER.

Dans un travail qui a fait l'objet d'une thèse pour le doctorat, présentée à la Faculté des sciences de Paris (mai 1863), j'ai étudié l'action du protochlorure d'iode sur l'acide phénique. J'avais obtenu alors l'acide *phénique monoiodé* liquide et l'acide *biiodé* solide cristallisant dans l'alcool, étendu de son volume d'eau, en fines aiguilles blanches aplaties. Ce dernier corps est assez soluble dans l'alcool concentré.

En insistant depuis sur l'action du protochlorure d'iode et en augmentant la dose de ce réactif, j'ai obtenu l'acide *phénique triiodé*. A cet effet, le produit de la réaction, traité par la soude, est précipité par l'acide sulfurique étendu. Le dépôt, mélangé d'acides phéniques bi- et triiodés, est lavé et traité par l'alcool à 60 p. $^0/_0$ à l'ébullition. On élimine ainsi tout l'acide phénique biiodé. Le résidu assez volumi-

neux est ensuite dissous, à l'ébullition, dans l'alcool fort. La solution se fait difficilement, mais elle n'abandonne des cristaux que par l'évaporation spontanée. Ceux-ci affectent généralement la forme de petites boules formées d'aiguilles rayonnant du centre, ou de concrétions mamelonnées. Les cristaux sont jaunes, tirant un peu sur le nankin. L'éther les dissout aisément. Sous l'influence de la chaleur, ils se décomposent en dégageant beaucoup d'iode.

Analyses (1).

I. Matière, 1,2955; acide carbonique, 0,7695; eau, 0,0845.
II. Matière, 1,2945; iodure d'argent, 1,895

			I.	II.
C^6	72	15,25	16,19	»
H^3	3	0,63	0,72	»
I^3	381	80,72	»	79,11
O	16	3,40	»	»
	472	100,00		

Après le traitement alcoolique poussé jusqu'à épuisement, il est resté une certaine quantité d'une substance jaune, insoluble dans l'alcool, très-soluble dans l'éther, d'où elle s'est déposée, par l'évaporation spontanée, en fines aiguilles.

L'analyse a donné :

I. Matière, 0,673; acide carbonique, 0,6945; eau, 0,084.
II. Matière, 0,5745; iodure d'argent, 0,741

Ces nombres paraissent conduire à la formule

$$C^{10}H^4I^2.$$

			I.	II.
C^{10}	120	31,74	28,14	»
H^4	4	1,05	1,38	»
I^2	254	67,21	»	69,7
	378	100,00		

Ce produit ne dérive probablement pas de l'acide phénique, mais d'une impureté.

Dans le but d'arriver à un produit iodé plus avancé, j'ai fait réagir sur l'acide phénique triiodé par un excès de protochlorure d'iode; mais, dans ces conditions, tout l'iode est redevenu libre, et il s'est formé de l'acide *quintichlorophénique*, sublimable en magnifiques aiguilles blanches de 3 à 4 centimètres de longueur.

(1) C = 12 — O = 16 — I = 127 — H = 1.

L'analyse a donné des résultats tout à fait concordants avec la théorie.

Ainsi, par un excès de chlorure d'iode mis en présence de l'acide phénique, on peut obtenir facilement un corps que Laurent a obtenu par l'action du chlore sur une solution alcoolique d'acide trichlorophénique.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE MINÉRALE.

Nouvelle méthode pour préparer l'oxygène, par M. FLEITMANN (1).

Le procédé que nous allons décrire, d'après l'auteur, paraît devoir être d'une grande utilité pour ceux qui s'occupent de la lumière obtenue par le gaz oxy-hydrogène.

M. Fleitmann chauffe doucement jusqu'à 70 ou 80° centigrades une solution concentrée d'hypochlorite de chaux (chlorure de chaux) du commerce, auquel il ajoute quelques gouttes d'une solution d'un sel quelconque de cobalt.

L'oxyde de cobalt du sel de cobalt est transformé en peroxyde de cobalt, qui réagit sur l'hypochlorite en solution et donne lieu à un dégagement continu d'oxygène. Ce procédé est très-économique.

Pour obtenir une solution concentrée de chlorure de chaux, M. Fleitmann épuise une portion de chlorure par l'eau, décante la liqueur claire, et s'en sert pour épuiser une seconde portion de chlorure. Le liquide ainsi obtenu dégage 25 à 30 fois son volume de gaz oxygène.

Sur une propriété du soufre, par MM. MOUTIER et DIETZENBACHER (2).

L'un des auteurs a fait voir que le soufre, chauffé avec 1/400 d'iode, devient, par le refroidissement, mou, plastique, et en grande partie

(1) *Annalen der Chemie*, t. CXXXIV, pl. Nouv. série, t. LVIII. Avril. 1865.

(2) *Comptes rendus*, t. LX, p. 353.

insoluble dans le sulfure de carbone. MM. Moutier et Dietzenbacher viennent de reconnaître que diverses substances organiques, telles que la naphthaline, la paraffine, la créosote, le camphre, l'essence de térébenthine, etc., modifient le soufre de la même façon. Si l'on chauffe du soufre avec un poids de ces substances, variant de 1/400 à 1/600, et que l'on coule la masse en couche mince, on obtient, après le refroidissement, une pâte noire, molle, plastique, qui passe très-lentement à l'état ordinaire du soufre dur et cassant. Il ne faut que des traces de camphre pour opérer cette transformation; ce soufre, traité par le sulfure de carbone, laisse un résidu insoluble dont le poids peut s'élever aux deux tiers du poids du soufre. La modification s'opère vers 230° si l'on fait usage de camphre; avec les autres matières, la température doit être beaucoup plus élevée. Le carbone de la matière organique joue le rôle principal dans cette transformation, car si l'on chauffe à 270° 1000 parties de soufre avec 1 partie de noir de fumée, de charbon de bois ou de charbon de sucre, la même modification s'opère. En chauffant à cette température le soufre additionné de carbone, il acquiert une très-grande fluidité, et si l'on chauffe à diverses reprises le soufre ainsi modifié, en le laissant refroidir chaque fois, les propriétés physiques particulières à cette modification deviennent beaucoup plus sensibles.

Ne pourrait-on pas comparer cette action à celle du carbone, à l'égard du fer dans les fontes et les aciers?

Sur la formule du chlorure de cyanogène liquide,
par M. G. SALET (1).

M. Wurtz a découvert et décrit, il y a dix-huit ans, un chlorure de cyanogène stable et bien défini, bouillant à + 15°5, solidifiable à — 5° auquel, dans une première communication, il a attribué la formule

$$Cy^2Cl^2.$$

C'est cette formule qu'on trouve aujourd'hui dans tous les ouvrages, bien que M. Wurtz lui ait substitué plus tard l'expression plus simple CyCl, d'après une densité de vapeur qui n'a jamais été publiée.

Il a engagé l'auteur à reprendre cette détermination. Le chlorure de cyanogène liquide, débarrassé de toute trace d'acide cyanhydrique par un long contact avec l'oxyde de mercure, a été distillé sur ce

(1) *Comptes rendus*, t. LX, p. 535.

même oxyde et desséché sur le chlorure de calcium. Il bouillait à + 15°5. Sa densité a été déterminée par la méthode de Gay-Lussac à + 55° et à des températures graduellement croissantes de 10° en 10° jusqu'à + 95°. Elle ne présente aucune irrégularité et se confond presque exactement avec la densité théorique qui correspond à la formule

CyCl.

Elle a été trouvée égale à 2,13 (théorie 2,129).

Ce corps est donc isomèrique avec le chlorure de cyanogène gazeux de Sérullas.

Sur un procédé d'extraction du lithium, du césium, du rubidium et du thallium de la lépidolithe, par M. A. SCHROETTER (1).

Le procédé de l'auteur, applicable en grand, consiste à fondre d'abord la lépidolithe au rouge, sans aucune addition; elle fond en se boursouflant beaucoup, ce qui oblige à remuer fréquemment la masse; lorsqu'elle est convenablement fondue, on la coule dans l'eau froide; on obtient ainsi une masse vitrifiée, transparente qu'on pulvérise et qu'on lave. (Les eaux de lavage renferment de petites quantités de métaux alcalins et peuvent servir pour le traitement d'une autre portion). La masse lavée est traitée telle quelle par l'acide chlorhydrique (1 partie de lépidolithe exige en tout 2 parties d'acide chlorhydrique à 1,10 de densité). Après plusieurs heures d'ébullition, la majeure partie de la silice s'est séparée. Après avoir ajouté de l'acide azotique et peroxydé le fer, on précipite par le carbonate de soude, de manière à éliminer le fer, l'alumine, la chaux, la magnésie et le manganèse; la liqueur doit être assez étendue pour que la lithine, dont le carbonate est peu soluble, ne puisse pas être précipitée. La liqueur ne contient plus alors que les chlorures des métaux alcalins et quelque peu de silice. On évapore dans un vase en fer, il se sépare encore un peu de carbonate de magnésie; on sature par l'acide chlorhydrique, et on ajoute une solution aqueuse de chloroplatinate de potassium en quantité suffisante pour précipiter tout le rubidium, le césium et le thallium. (La quantité à ajouter doit être déterminée par un essai préalable). La liqueur filtrée, renfermant l'excès de platine et la lithine, est précipitée par l'hydrogène sulfuré pour séparer le platine, puis concentrée et traitée par le carbonate de soude; de cette manière la lithine se précipite à l'état de carbonate.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCII, p. 275. (1864.) N° 21.

L'avantage de cette méthode consiste dans la fusion directe du minéral, et s'applique à tous les micas lithinifères. 1000 parties de lépidolithe ainsi traitée peuvent donner 78 parties de carbonate de lithine, 6,5 partie de chlorure de césium et de rubidium, et 0,6 de thallium, en supposant une fabrication continue.

Sur les sels doubles d'oxalate de chaux et de chlorure de calcium, par M. FRITZSCHE (1).

L'auteur a décrit en 1833 une combinaison d'oxalate de chaux et de chlorure de calcium

$$C^4Ca^2O^8 + 2CaCl + 14HO$$

obtenue en faisant dissoudre à chaud l'oxalate de chaux dans l'acide chlorhydrique concentré, jusqu'à refus. MM. Souchay et Lenssen ont obtenu, dans les mêmes circonstances, un sel double auquel ils ont assigné la formule

$$2\left.\begin{matrix}CaO\\CaO\end{matrix}\right\}C^4O^6 + 2CaCl + 24HO,$$

et ils n'ont pas obtenu le sel décrit par M. Fritzsche; c'est ce qui a engagé l'auteur à reprendre cette étude, et ses nouvelles recherches viennent confirmer ses premiers travaux. Le composé de l'auteur s'obtient en dissolvant l'oxalate de chaux dans l'acide chlorhydrique pur à 1,14 de densité. Après quelques heures, le sel double se dépose en cristaux qui constituent des tables ou des lamelles rhomboïdales se prêtant peu à des déterminations cristallographiques. Nous ne suivrons pas l'auteur dans les détails qu'il donne de la préparation de ce sel et de ses propriétés, qui sont les mêmes que celles mentionnées antérieurement.

Il donne ensuite des détails sur la préparation d'un nouveau sel double qui se distingue et se sépare facilement du premier, car il est soluble sans décomposition dans l'acide chlorhydrique à 1,03 de densité. Ce nouveau sel double s'obtient en cristaux microscopiques présentant la forme de tables ou de lamelles hexagonales; sa composition est exprimée par la formule

$$3(C^4Ca^2O^8) + 2CaCl + 16HO.$$

L'auteur termine par une critique des recherches de MM. Souchay et Lenssen sur ce sujet, et émet des doutes sur la pureté du sel que ces chimistes ont analysé.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIII, p. 321. (1864.) N° 22.

Sur l'existence du bichlorure de manganèse et de ses congénères du brome et de l'iode, par M. J. NICKLÈS (1).

Le but de ce travail est de faire voir que le perchlorure de manganèse $MnCl^2$ et les composés correspondants du brome et de l'iode peuvent être obtenus (2).

Le meilleur procédé consiste à faire arriver du gaz chlorhydrique sec dans un vase entouré de glace contenant du peroxyde de manganèse et de l'éther anhydre. On obtient un produit de couleur verte très-altérable, qui émet du gaz chlorhydrique; soluble en toutes proportions dans l'éther, il est insoluble dans le sulfure de carbone. Le phosphore, le zinc, le fer, les sulfures, les iodures, divers corps organiques le ramènent à l'état de protochlorure de manganèse. L'eau décompose cette matière à laquelle l'auteur attribue la formule :

$$MnCl^2, 12(C^4H^5O) + 2HO.$$

Le perbromure de manganèse est encore moins stable, et il se réduit très-facilement en sesquibromure Mn^2Br^3. Il en est de même pour le periodure.

M. Nicklès termine en annonçant qu'il a préparé le chlorure $AsCl^5$, mais nous ferons la même remarque que pour le bichlorure de manganèse; l'auteur n'a isolé qu'une combinaison éthérée de ce chlorure, et elle est si peu stable qu'il ne donne même pas sa formule.

Recherches sur les combinaisons xanthocobaltiques, par M. C. D. BRAUN (3).

L'auteur a émis l'opinion (4) que les sels xanthocobaltiques étudiés par MM. Gibbs et F. A. Genth ne renferment pas une nouvelle base, mais doivent être envisagés comme de nouveaux sels d'oxyde *roséocobaltique* ou de *cobaltipentamine* contenant de l'acide azoteux. MM. Gibbs et Genth ont pensé que ces sels renferment le radical

$$AzO^2, 5H^3Az, Co^2,$$

(1) *Comptes rendus*, t. LX, p. 479.

(2) Nous ferons remarquer cependant que ces composés n'ont pas été isolés par l'auteur, et nous ajouterons que dans certains ouvrages récents de chimie on met si peu en doute l'existence possible du bichlorure $MnCl^2$, qu'on explique la préparation du chlore par son extrême instabilité. (Voir Riche, *Leçons de Chimie*, t. I.) A. R.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXII, p. 33. [Nouv. sér., t. LVI.] Octobre 1864.

(4) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. I, p. 180 (1864).

et qu'à la place du bioxyde d'azote pouvait se trouver quelquefois de l'acide azoteux. Leurs analyses les ont conduits à cette manière de voir; en effet, il entre dans la composition de tous les sels xanthocobaltiques au moins 1 atome d'eau; l'analyse la plus exacte ne peut décider de la présence ou de l'absence de 1 atome d'hydrogène. La comparaison des formules suivantes, par exemple, met ce fait en lumière :

$$AzO^2,5H^3Az,Co^2O,Cl^2 + HO \quad \text{et} \quad AzO^3,5H^3Az,Co^2O,Cl^2$$
$$AzO^2,5H^3Az,Co^2O^3,2AzO^5 + HO \quad \text{et} \quad AzO^3,5H^3Az,Co^2O^3,2AzO^5.$$

L'auteur, en continuant ses travaux, démontre que ces sels ne renferment pas de bioxyde d'azote, mais de l'acide azoteux. Il a mis à profit la propriété qu'ont différents agents réducteurs de décomposer les acides azotique et azoteux en bioxyde d'azote et oxygène. On sait déterminer la quantité d'oxygène ainsi mise en liberté et par suite calculer la proportion des acides azotique et azoteux.

En adoptant pour l'azotate xanthocobaltique la formule de MM. Gibbs et Genth :

$$AzO^2,5H^3Az,Co^2O^3,2AzO^5,$$

on comprend qu'il ne doit fournir que 7 atomes d'oxygène actif; l'acide azotique en dégage 6 et l'oxyde de cobalt 1 ; mais, si au lieu de AzO^2, ce sel renferme AzO^3, il contiendra 8 atomes d'oxygène actif au lieu de 7. Pour déterminer la quantité d'oxygène actif, l'auteur fait réagir le sel dissous dans l'acide chlorhydrique sur de l'oxydule de fer, et cherche quelle est la quantité de fer qui passe à l'état d'oxyde. La proportion d'oxyde formée a été évaluée par la méthode volumétrique indiquée par M. Fresenius (1). Elle est basée, comme on sait, sur la réduction du perchlorure de fer au moyen d'une certaine quantité de protochlorure d'étain et sur la détermination de l'excès de bichlorure d'étain ajouté au moyen d'une dissolution titrée d'iode. La réduction du perchlorure de fer par l'iodure de potassium et le titrage de la quantité d'iode éliminée au moyen de l'hyposulfite de soude, ont aussi fourni des résultats satisfaisants à l'auteur.

Azotate xanthocobaltique. — La préparation de ce sel, décrite par MM. Gibbs et Genth (2), a été modifiée par l'auteur (3). Le sel a été purifié par plusieurs cristallisations, et la quantité d'oxygène actif y a été déterminée au moyen des procédés cités plus haut. Il résulte

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. I, p. 26.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CIV, p. 318.
(3) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. I, p. 180 (1864).

de ces expériences qu'il renferme de l'acide azoteux et qu'il convient de lui attribuer la formule :

$$\left.\begin{matrix}Co^{2'''}A^5\\ 2Az\Theta^2,Az\Theta\end{matrix}\right\}\Theta^3,(A = H^3Az).$$

L'azotate xanthocobaltique peut être exposé à une température de 100° centigrades sans se décomposer.

On peut exprimer par différentes équations la formation des sels xanthocobaltiques au moyen des vapeurs d'acide azoteux développées par un mélange d'acide azotique et d'amidon. MM. Gibbs et Genth donnent l'équation suivante :

$$2(CoO,SO^3) + 6H^3Az + 2AzO^4 + HO = AzO^2,5H^3Az,Co^2O^3,2SO^3 + AzH^4O,AzO^5,$$

lorsque l'acide hypoazotique agit sur le sulfate cobaltique ammoniacal et qu'il se forme du sulfate xanthocobaltique, et l'équation :

$$2(CoO,SO^3) + 7H^3Az + AzO^3 + 3AzO^4 + 2HO = AzO^2,5H^3Az,Co^2O^3,2AzO^5 + 2(AzH^4O,SO^3) + AzO^2,$$

lorsque les acides hypoazotique et azoteux agissent sur une dissolution ammoniacale de sulfate cobaltique pour donner naissance à de l'azotate xanthocobaltique.

L'auteur pense que ces deux équations sont inexactes, parce qu'il n'y est pas tenu compte des azotites qui se forment toujours dans cette circonstance. Il propose d'exprimer la réaction de la manière suivante, lorsqu'on fait réagir des vapeurs d'acide hypoazotique sur l'azotate de cobalt et l'ammoniaque :

$$2(CoAz\Theta^3) + 11H^3Az + 4Az^2\Theta^4 + 3H^2\Theta = 5H^3Az,Co^2,Az^3\Theta^8 + 4(H^4Az,Az\Theta^3) + 2(H^4Az,Az\Theta^2) + Az\Theta.$$

Pour les cas de la production du sulfate xanthocobaltique, il convient d'écrire l'équation ainsi qu'il suit :

$$2Co^2S\Theta^4 + 4Az^2\Theta^4 + 3H^2\Theta + 16H^3Az = 2(5H^3Az,Co^2Az\Theta^3,S\Theta^3) + 4(H^4Az,Az\Theta^3) + 2(H^4Az,Az\Theta^2) + 2Az\Theta.$$

En même temps que de l'azotite d'ammoniaque, il se forme souvent des azotites d'autres bases.

Pour démontrer la présence des azotites, on se sert d'une dissolution de cyanure double de cobalt et de potassium, qu'on obtient en ajoutant du cyanure de potassium à une dissolution de sel de cobalt jusqu'à ce que le cyanure rouge de cobalt soit redissous. Lorsqu'on fait arriver des vapeurs d'acide azoteux ou d'acide hypoazotique dans

une dissolution pareille, il se forme du nitrocyanure de cobalt; en faisant usage d'une dissolution d'azotite de potasse et en ajoutant quelques gouttes d'acide acétique, la même réaction a lieu. Dans l'un et l'autre cas, la dissolution se colore en *rose orangé;* avec des dissolutions concentrées la coloration est d'un rouge de sang.

On peut employer cette réaction pour constater non-seulement dans une liqueur la présence du cobalt et de l'acide cyanhydrique, mais aussi celle de l'acide azoteux.

Les sels xanthocobaltiques ne présentent pas cette réaction à froid, parce que l'acide azoteux y est uni à la base du sel d'une manière plus intime que dans les azotites ordinaires. A chaud cependant la coloration est déterminée par suite de l'altération de la combinaison. Les produits de décomposition sont l'azotite de potasse, le cyanure double de cobalt et de potassium, l'azotate de potasse et l'ammoniaque; il se forme en même temps de l'acide cyanhydrique qui se combine à l'ammoniaque (1).

Oxalate xanthocobaltique. — MM. Gibbs et Genth ont attribué la formule :

$$AzO^2,5H^3Az,Co^2O^3,2C^2O^3 + 4HO$$

à l'oxalate xanthocobaltique. Si telle est sa composition, il renferme un seul atome d'oxygène actif; mais s'il y a de l'acide azoteux à la place du bioxyde d'azote, il doit contenir 2 atomes d'oxygène actif.

Les expériences de l'auteur font voir que ce sel renferme 2 atomes d'oxygène actif et qu'il n'entre dans sa composition ni bioxyde d'azote, ni eau de cristallisation ; sa formule est :

$$\left.\begin{matrix} Co^{2'''}A^5 \\ \not{C}^2\Theta^2,Az\Theta \end{matrix}\right\}\Theta^3.$$

Exposé à la chaleur, il se décompose en décrépitant faiblement; il reste un résidu noir d'oxydule pur et il se dégage de l'acide carbonique. Sans la présence de ce gaz, il se formerait de l'oxyde d'oxydule de cobalt. La décomposition est exprimée par l'équation suivante :

$$5\,H^3Az,Co^2,Az\Theta^3,\not{C}^2\Theta^3 = Co^2\Theta + \not{C}\Theta^2 + Az\Theta + 5\,H^3Az.$$

(1) Pour s'assurer de la formation de l'acide azoteux dans ces circonstances, on procède de la manière suivante : on fait chauffer dans un tube un peu d'une dissolution d'azotate xanthocobaltique avec un léger excès de cyanure de potassium, on obtient un liquide incolore; on ajoute un peu de sel de cobalt, par exemple du chlorure, de manière que le cyanure de cobalt précipité se redissolve dans l'excès de cyanure de potassium; on verse quelques gouttes d'acide acétique, et le nitrocyanure de cobalt se produit à l'instant avec une belle couleur rose orange.

Une dissolution aqueuse de ce sel, chauffée avec du cyanure de potassium, se comporte comme l'azotate xanthocobaltique.

Ferrocyanure xanthocobaltique. — Lorsqu'on ajoute à une dissolution d'azotate xanthocobaltique une dissolution de ferrocyanure également pur, il se forme après peu de temps de beaux prismes brillants d'un rouge orangé. La composition de ce sel, que MM. Gibbs et Gent appellent ferrocyanure xanthocobaltique, serait, suivant eux :

$$AzO^2,5H^3Az,Co^2OCy^2 + FeCy + 7HO.$$

L'auteur pense que ce sel doit renfermer de l'acide azoteux, et les dosages de fer et de cobalt (1) le conduisent à la formule suivante :

$$5\,AzH^3,Co^2O,Cy^2,AzO^3,FeCy^2 + 6\,HO.$$

On peut rapporter ce sel au type suivant :

$$\left.\begin{matrix} Fe^2 \\ C^6Az^6 \\ H^6 \\ H^2 \end{matrix}\right\} \text{ et il devient alors } \left.\begin{matrix} Fe^2 \\ C^6Az^6 \\ 2(Co^{2'''}A^5)' \\ 2AzO \end{matrix}\right\} O^2.$$

On peut aussi l'écrire de la manière suivante, et le rapprocher ainsi du bleu de Prusse :

$$\left.\begin{matrix} 3Fe^2 \\ 3C^6Az^6 \\ 4Co^{2'''}A^5 \end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix} Co^{'''2}A^5 \\ 3AzO \end{matrix}\right\} O^3\right).$$

Sur les bromures d'iridium, par M. Ch. BIRNBAUM (2).

Le brome ne se combine directement ni à froid ni à chaud avec l'iridium. Lorsqu'on fait passer des vapeurs de brome à travers un tube chauffé au rouge et contenant de l'iridium mélangé de bromure de sodium, l'attaque est très-faible ; néanmoins il se forme du bromure d'iridium, car le produit repris par l'eau donne une belle solution bleue. Ce moyen ne réussissant qu'imparfaitement, l'auteur a tenté de produire le bromure d'iridium en faisant agir l'acide bromhydrique sur l'hydrate d'oxyde d'iridium bleu.

Cet hydrate se dissout dans l'acide bromhydrique en donnant une solution d'un bleu violacé. (La solution chlorhydrique est rouge brun). Par l'évaporation, même dans le vide sec, cette solution perd du brome, devient d'un brun verdâtre et dépose des cristaux d'un vert olive clair ;

(1) Les déterminations de l'oxygène actif n'ont pas donné de résultats concordants.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIII, p. 161. Février 1865.

par l'évaporation des eaux-mères, qui sont d'un rouge brun, on obtient des aiguilles d'un bleu d'acier. On verra plus loin que les cristaux vert olive proviennent d'une réduction du perbromure d'iridium contenu dans la solution bleue; on empêche en grande partie cette réduction par l'addition de quelques gouttes d'acide azotique, et on obtient alors par l'évaporation une masse cristalline déliquescente formée probablement de perbromure d'iridium.

Les cristaux vert olive obtenus plus haut ont été soumis à l'analyse; ils constituent du *sesquibromure* d'iridium

$$2Ir^2Br^3 + 8\,Aq = \left.\begin{matrix}Ir'''\\Ir'''\end{matrix}\right\}Br^6 + 8\,Aq.$$

Ce composé est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et dans l'éther; à 100° il perd de l'eau et devient brun; calciné légèrement, il perd tout son brome et laisse de l'iridium pur. L'acide azotique et l'eau de chlore colorent sa dissolution en bleu par suite de la formation de perbromure. Le chlore en excès le décompose complétement.

Les cristaux d'un bleu d'acier dont il a été question plus haut constituent un bromhydrate de sesquibromure

$$Ir^2Br^3,3HBr + 6\,Aq = \left.\begin{matrix}Ir'''\\H^3\end{matrix}\right\}Br^6 + 6\,Aq.$$

Vus par réflexion, ces cristaux sont d'un brun rouge; ils sont très-solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther; ils tombent rapidement en déliquescence. La solution aqueuse est très-acide, brune, et devient bleue par l'addition d'acide azotique; saturée par un carbonate alcalin, elle devient d'un vert olive par suite de la formation de sels doubles. Les alcalis caustiques en précipitent l'hydrate d'oxyde d'iridium. Les cristaux, séchés dans le vide sec, deviennent opaques et bruns; ils fondent à 100° en perdant leur eau, mais pas de brome; en chauffant plus fort, le brome s'en va en totalité.

On peut considérer ce composé comme un acide dérivé de $\left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}Br^6$ dans lequel H^3 seraient remplacés par Ir'''($Ir^2 = Ir = 198$), et dont les autres H^3 peuvent être remplacés par d'autres métaux, et le sesquibromure d'iridium lui-même en dérive

$$\left.\begin{matrix}Ir'''\\Ir'''\end{matrix}\right\}Br^6;$$

la combinaison potassique sera

$$\left.\begin{matrix}Ir'''\\K^3\end{matrix}\right\}Br^6.$$

L'auteur décrit aussi des combinaisons du bibromure d'iridium avec les bromures alcalins

$$IrBr^2,MBr,$$

dérivés de

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Br^3;$$

dans ce cas, l'iridium (Ir = 99) est diatomique, mais on peut les ramener à une forme plus simple en admettant le radical monoatomique IrBr; leur forme est alors

$$\left.\begin{matrix}IrBr\\M\end{matrix}\right\}Br^2.$$

Iridiobibromure de potassium $IrBr^2,KBr = \left.\begin{matrix}IrBr\\K\end{matrix}\right\}Br^2$. — Ce composé s'obtient par l'action du bromure de potassium sur le bichlorure d'iridium. On verse la solution de ce dernier dans la solution du bromure alcalin; en chauffant, le mélange devient d'un beau bleu, et par le refroidissement il se dépose des octaèdres réguliers, brillants, bleus et opaques; la solution, soumise à l'évaporation, perd constamment du brome, aussi faut-il l'évaporer dans le vide. Ce sel, sauf sa couleur bleue, ressemble au chlorure correspondant; il est plus soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther.

Iridiobibromure de sodium $IrBr^2,NaBr + x\,Aq = \left.\begin{matrix}IrBr\\Na\end{matrix}\right\}Br^2$. — Ce sel s'obtient comme le précédent, en employant du bromure de sodium; il est moins stable. Pour arrêter sa décomposition et l'obtenir en beaux cristaux, il faut ajouter à sa dissolution quelques gouttes d'acide azotique. A 100° ces cristaux, qui sont d'un bleu foncé, perdent de l'eau et deviennent bleu clair. Par une chaleur plus forte, ils perdent du brome et laissent un résidu d'iridium et de bromure de sodium.

Iridiobibromure d'ammonium $IrBr^2,AzH^4Br = \left.\begin{matrix}IrBr\\AzH^4\end{matrix}\right\}Br^2$. — Ce sel s'obtient en ajoutant une solution du chlorure correspondant à une solution de bromure de sodium chauffée au bain-marie; la solution devient bleue et donne, par le refroidissement, des octaèdres d'un bleu foncé qu'on purifie par cristallisation dans l'eau; il ressemble à la combinaison potassique.

Iridiosesquibromure de potassium $Ir^2Br^3,3KBr = \left.\begin{matrix}Ir'''\\K^3\end{matrix}\right\}Br^6 + 6\ Aq$. — Lorsqu'on ajoute de l'iridiobromure de potassium pulvérisé à une solution aqueuse d'acide sulfureux, on obtient une solution vert olive; en évaporant cette solution après y avoir ajouté un peu de carbonate de

potasse et de bromure de potassium, on obtient des aiguilles d'un vert foncé, efflorescentes. La potasse ne décompose que difficilement leur dissolution en mettant en liberté de l'hydrate d'iridium vert. Si dans la préparation de ce sel l'acide sulfureux reste en excès, on obtient en outre des cristaux blancs qui constituent le sel

$$IrO,2SO^2,3(KO,SO^2)$$

décrit par Claus.

Iridiosesquibromure de sodium $Ir^2Br^3,3NaBr + 24Aq = \left.\begin{matrix}Ir\\Na\end{matrix}\right\}Br^6 + 24Aq$. — Ce sel cristallise en rhomboèdres et s'obtient très-facilement en soumettant à l'évaporation la solution très-altérable d'iridiobibromure de sodium. Il cristallise en rhomboèdres d'un vert brun, efflorescents, fusibles à 100° dans leur eau de cristallisation qu'ils perdent entièrement à 150°.

Iridiosesquibromure d'ammonium

$$Ir^2Br^3,3AzH^4Br + HO = \left.\begin{matrix}3AzH^4\\Ir'''\end{matrix}\right\}Br^6 + HO.$$

S'obtient facilement par la réduction de l'iridiobibromure, comme le sel potassique ; il est peu soluble dans l'eau.

Les dissolutions de ces combinaisons, bibromures et sesquibromures, donnent avec les solutions métalliques (plomb, mercure, argent) des précipités renfermant de l'iridium; le précipité est le même dans les deux cas. Dans le cas des bibromures, il y a donc réduction partielle. Le précipité argentique renferme :

$$Ir^2Br^3,3AgBr = \left.\begin{matrix}Ir'''\\Ag^3\end{matrix}\right\}Br^6.$$

La formation de ce sel, à l'aide de l'azotate d'argent et de l'iridiobibromure de potassium, peut s'exprimer par l'équation :

$$3(AgAzO^6) + 2(IrKBr^3) = Ir^2Ag^3Br^6 + 2KAzO^6 + AzO^5 + O.$$

L'auteur n'est pas parvenu encore à obtenir le monobromure d'iridium IrBr par la réduction des combinaisons ci-dessus; son existence est néanmoins rendue probable par celle du protochlorure et du protoiodure.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Sur la formation artificielle de la gay-lussite, par M. FRITZSCHE (1).

Lorsqu'on agite 10 volumes d'une solution concentrée de carbonate de soude (à 1,20 de densité) avec 1 volume d'une solution de chlorure de calcium (à 1,150 de densité), on forme un magma gélatineux, translucide; après quelque temps, le mélange devient plus fluide, en même temps qu'il perd sa transparence, et il finit par s'y former un dépôt cristallin qui est formé de gay-lussite (carbonate double de soude et de chaux), mélangé ordinairement de carbonate de chaux, qu'il est facile de séparer par des lavages avec les eaux-mères, ou en filtrant le tout sur un tissu assez fin pour retenir les cristaux de gay-lussite, et laisser passer le carbonate de chaux qui est beaucoup plus divisé.

L'auteur a aussi observé la formation de la gay-lussite, en ajoutant une solution de chlorure de calcium à une solution de 50 parties de carbonate de soude dans 50 parties d'eau; le précipité, d'abord formé uniquement de carbonate de chaux, se transforme après quelques jours en une poudre cristalline qui n'est autre que de la gay-lussite.

Les cristaux de gay-lussite, obtenus par la première méthode, sont des prismes appartenant au système monoclinique.

Ces deux variétés de cristaux, soumises à l'analyse, ont conduit à la formule de la gay-lussite :

$$\text{-C-}Ca^2\text{-O-}^2 + \text{-C-}Na^3 + 5H^2\text{-O-}.$$

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur l'emploi de l'acide hydrofluosilicique dans l'analyse chimique, par M. F. STOLBA (2).

Jusqu'à présent on n'a pas fait usage, dans l'analyse quantitative, de l'acide hydrofluosilicique pour le dosage des métaux alcalins et

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIII, p. 339 (1864). N° 22.
(2) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIV, p. 24 (1865). N° 1.

de la baryte, quoique les précipités qu'ils forment avec cet acide présentent une composition constante. L'auteur a cherché à utiliser cette réaction, et comme les fluosilicates alcalins ne sont pas susceptibles de pesées exactes, il a commencé par chercher un autre moyen de déterminer leur poids. La solution des fluosilicates est acide au tournesol, et pour l'amener à neutralité il faut y ajouter une quantité de potasse déterminée par l'équation

$$RFlSiFl^2 + 2KO = RFl + 2KFlSiO^2$$

R exprimant du potassium ou du sodium. Ce titrage s'exécute dans une capsule de porcelaine, à chaud; on emploie environ 500$^{c.c.}$ d'eau pour 1 gramme de fluosilicate et l'on ajoute la solution titrée de potasse jusqu'à ce que la liqueur, colorée par du tournesol, devienne bleue; il faut alors porter à l'ébullition pour être sûr que la décomposition est complète, et ajouter de nouvelle potasse si la liqueur a rougi.

On peut aussi porter immédiatement à l'ébullition avec un excès de liqueur titrée de potasse qu'on détermine ensuite à l'aide d'une liqueur acide titrée. La quantité de fluosilicate se calcule ensuite par l'équation ci-dessus.

Dosage de la potasse par l'acide hydrofluosilicique. — On ajoute l'acide à la solution du sel de potasse, puis de l'alcool; on recueille le précipité et on le lave à l'alcool étendu (1 vol. d'alcool pour 1 vol. d'eau) jusqu'à ce que les liqueurs de lavage ne rougissent plus le tournesol, puis on détermine la quantité de fluosilicate obtenue, en opérant comme on l'a vu plus haut. Nous n'entrerons pas dans le détail des opérations et des calculs. L'auteur appuie sa méthode sur un grand nombre d'analyses faites sur des sels de potasse de composition connue.

Dosage de la soude. — Ce qui a été dit pour la potasse s'applique au dosage de la soude; il faut seulement avoir soin de ne filtrer que lorsque le précipité s'est complètement déposé, ce qui n'a lieu qu'après un certain temps.

Emploi de l'acide hydrofluosilicique pour les séparations. — On peut dans certains cas employer l'acide hydrofluosilicique pour séparer la potasse et la soude de quelques autres bases. Lorsqu'on a à doser simultanément la potasse et la soude, on peut les déterminer d'abord à l'état de fluosilicate et les transformer ensuite en sulfates ou en chlorures. On peut aussi faire bouillir le mélange des fluosilicates avec une solution de fluosilicate de potasse, refroidir brusquement et traiter le dépôt qui se forme par une nouvelle quantité d'une solution bouil-

lante de fluosilicate de potasse ; le fluosilicate de soude entre en dissolution.

On peut encore précipiter la potasse, dans le mélange, par une solution de fluosilicate de soude ; le sel de potasse étant beaucoup moins soluble, surtout dans une dissolution saline, se précipite. Néanmoins, tous ces procédés laissent beaucoup à désirer.

L'auteur a particulièrement appliqué sa méthode à la séparation de la potasse et de la soude d'avec les oxydes d'urane, de chrome et de lithium.

La séparation d'avec l'oxide d'urane se fait facilement si l'on a soin de préserver le mélange de l'action de la lumière, celle-ci facilitant le dépôt du fluosilicate d'urane qui se mélangerait au fluosilicate de potasse.

Pour séparer la potasse de l'oxyde de chrome on fait bouillir le mélange avec de l'alcool et de l'acide hydrofluosilicique.

Pour l'alumine, il faut ajouter peu d'alcool, sans quoi il se déposerait une masse gélatineuse (sulfate d'alumine insoluble dans l'alcool) qui entraverait les opérations.

Le fluosilicate de lithine, contrairement à ce qui est affirmé généralement, est soluble dans l'eau, et même dans l'alcool aqueux ; cette solubilité, quoique faible, est suffisante pour permettre de séparer la lithine des autres alcalis, à l'aide de l'acide hydrofluosilicique.

Influence de l'acide borique sur les déterminations de l'acide hydrofluosilicique. — Lorsqu'on ajoute de l'acide borique à de l'acide hydrofluosilicique, il faut moins de potasse pour saturer ce dernier qu'en l'absence de l'acide borique ; cela provient de ce que le bore déplace le silicium, et que le fluoborate de potassium est neutre au tournesol. Aussi, lorsqu'on fait bouillir de l'acide borique avec de l'acide hydrofluosilicique, la dissolution devient gélatineuse par suite de la production de silice, en même temps qu'il se forme de l'acide hydrofluoborique HFl,BoFl³. Cette décomposition a sans doute lieu d'après l'équation

$$3(HFl,SiFl^2) + 2BoO^3 = 2(HFl,BoFl^3) + 3SiO^2.$$

Sur le dosage de la chaux à l'état caustique, par M. FRITZSCHE (1).

L'auteur recommande pour doser la chaux de la précipiter à l'état d'oxalate et de calciner ce sel jusqu'à sa transformation complète en chaux caustique, opération qui a lieu avec facilité avec une bonne

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIII, p. 335 (1864), N° 22.

lampe à double courant au bout de quinze minutes; il est plus aisé d'arriver à ce terme que de chauffer juste assez pour peser la chaux à l'état de carbonate. Avant de peser le creuset de platine, dans laquelle s'est opérée la calcination, il faut le laisser refroidir sous une cloche, au-dessus de l'acide sulfurique.

Le carbonate de chaux précipité, aussi bien que l'oxalate, peut aussi être amené très-facilement à l'état de chaux caustique susceptible d'être pesée avec exactitude.

Sur la séparation du manganèse, par M. HUBE (1).

La séparation du manganèse, du fer et de l'alumine dans les analyses de minéraux, par les méthodes ordinaires, présente des difficultés lorsque le manganèse se trouve en forte proportion. Dans ce cas, l'auteur recommande la marche suivante :

La solution chlorhydrique, en partie neutralisée par du carbonate de soude, mais encore acide, est portée à l'ébullition en y ajoutant de l'oxyde mercurique précipité et en suspension dans l'eau; on maintient l'ébullition pendant 1 ou 2 heures; au bout de ce temps, si l'on a ajouté assez d'oxyde de mercure, tout le manganèse est précipité à l'état de peroxyde en même temps que le peroxyde de fer et l'alumine, tandis que la chaux et la magnésie restent en dissolution. On recueille ce précipité sur un filtre taré et on sèche à 100°; on en prend ensuite une partie qu'on dissout dans l'acide chlorhydrique, on précipite le mercure par l'acide sulfhydrique, et après avoir oxydé la solution on précipite l'alumine, le fer et le manganèse par le carbonate de soude; la séparation se fait alors par les méthodes ordinaires. L'avantage de cette méthode consiste à pouvoir précipiter par le carbonate de soude au lieu d'employer l'ammoniaque qui dissout des quantités notables de manganèse (2).

Nouvelle méthode d'analyse applicable aux différents alliages, par M. B. RENAULT (3).

Si l'on réunit deux couples voltaïques par leurs pôles de nom contraire, le courant qui en résulte a la même énergie, quelle que soit la portion du circuit considérée. De plus, la quantité d'électricité fournie

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIV, p. 246 (1865). N° 4.

(2) Quant à l'emploi du sulfhydrate d'ammoniaque, Ebelmen a constaté que le précipité obtenu entraîne toujours une quantité notable de chaux. F. L.

(3) *Comptes rendus*, t. LX, p. 489.

par un métal qui se dissout dépend de la quantité de l'élément électronégatif électrolysé qui, dans la pile, se combine avec ce métal.

Comme 1 équivalent de métalloïde peut se combiner avec 1 ou 2 équivalents du métal et fournir la même quantité d'électricité, il faut, pour déduire de la quantité de métal dissous la quantité d'électricité produite, ou inversement de la quantité d'électricité fournie le poids du métal attaqué, connaître la formule chimique du composé formé lors de l'électrolysation du liquide en contact avec le métal.

On prend un cylindre plein en zinc, amalgamé avec soin et débarrassé de tout excès de mercure ; on le plonge plus ou moins, au moyen d'une pince mobile en platine, dans de l'eau salée renfermée dans la tête de pipe d'un petit élément de Grove; extérieurement à la tête de pipe se trouve de l'acide chlorhydrique étendu de deux fois son volume d'eau, dans lequel plonge un cylindre de platine qui servira de pôle positif.

Soit à opérer l'analyse d'un alliage d'argent et de cuivre, d'une pièce de monnaie, par exemple. Dans la tête de pipe d'un deuxième couple, on verse de l'acide azotique à 40°, étendu de cinq fois son volume d'eau ; c'est ce liquide qui attaquera l'alliage d'argent. Extérieurement à la tête de pipe, on met de l'acide azotique pur dans lequel on plonge une lame de platine; l'alliage sera le pôle négatif de ce couple que l'on réunit au premier par les pôles de noms contraires.

La quantité d'électricité fournie par l'alliage est égale à celle que le zinc dissous dans le même temps a fournie, et comme les sels formés dans le premier couple sont de l'azotate d'argent et de cuivre, sels qui donnent 1 équivalent d'électricité pour 1 équivalent de métal dissous, on obtiendra facilement l'égalité suivante :

$$y = \frac{p'.0,030534 - p.\ 0,00925}{0,02221}$$

dans laquelle p' = le poids du zinc, p = le poids de l'alliage.

0,030534, 0,00925 et 0,03146 sont les quantités d'électricité fournies respectivement par la dissolution de 8gr,001 de zinc, d'argent et de cuivre ;

y = le poids du cuivre de l'alliage.

L'auteur pense que les résultats que donne ce procédé, quoique moins précis que ceux qu'on obtient journellement par d'autres méthodes, permettent de lui attribuer quelque valeur, parce que chaque analyse se réduit à deux pesées pour chaque métal et se fait dans l'espace de quelques minutes.

Parmi de nombreuses analyses, il cite celle d'un laiton :

Laiton dissous.	Zinc dissous.
$0^{gr},403$	$0^{gr},280$

La formule qui sert dans ce cas, est :

$$x = \frac{(p - p')0,030534}{0,014804}$$

p = le poids d'alliage;
p' = celui du zinc;
0,030534 = la quantité d'électricité fournie par $0^{gr},001$ de zinc;
0,01573 = la quantité d'électricité fournie par $0^{gr},001$ de cuivre.

On obtient en centièmes 63,5 pour la proportion de cuivre et 36,5 pour celle du zinc. Le liquide employé dans la terre de pipe pour attaquer le laiton était du sulfate d'ammoniaque mélangé à de l'ammoniaque; extérieurement se trouvait de l'acide azotique. Dans ce cas, il se forme un protosel de cuivre, par conséquent le cuivre ne fournit que 1/2 équivalent d'électricité pour 1 équivalent de métal dissous.

Analyse du varech nageur ou raisin du tropique, par M. B. CORENWINDER (1).

M. Corenwinder a trouvé du phosphate dans les cendres du raisin du tropique (Sargassum bacciferum); il n'en avait pas trouvé dans l'eau de la mer. L'auteur fait observer avec raison que la présence du phosphate était *à priori* démontrée. Son travail prouve que si la proportion de phosphore y est trop faible pour échapper aux investigations du chimiste, les plantes marines en trouvent suffisamment pour satisfaire aux besoins de leur organisation.

L'analyse des cendres de ce végétal (20,373 p. $^{0}/_{0}$) a donné :

Chlorure de sodium	41,750
Potasse	2,685
Soude	9,557
Magnésie	12,597
Chaux	12,774
Acide sulfurique	12,515
Acide carbonique	4,827
Acide phosphorique	1,026
Silice, fer, etc.	2,471
	100,000

M. Corenwinder n'a pas rencontré l'iode. Le fucus sec a donné : azote, 0,8 pour $^{0}/_{0}$.

(1) *Comptes rendus*, t. LX, p. 1247.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur l'éthyle-phényle, par M. R. FITTIG (1).

Dans un travail antérieur, fait en commun avec M. Tollens (2), l'auteur a fait connaître cet hydrocarbure mixte, isomère du xylène; il a repris cette étude pour démontrer la non identité de ces deux hydrocarbures, dont le second a été récemment étudié par M. Roessler.

Traité par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, le xylène donne de l'acide téréphtalique (ainsi que le méthylbenzyle); l'éthyle-phényle, au contraire, dans les mêmes circonstances, donne de l'acide benzoïque; les caractères du produit et les analyses de l'auteur ne permettent pas de doute à cet égard. C'est le seul produit solide qui se forme dans cette réaction; il se forme sans doute d'abord un isomère de l'acide toluique (l'acide alphatoluique) qui, en s'oxydant, se transforme en essence d'amandes amères et en acide benzoïque (MM. Mœller et Strecker); en effet, l'acide benzoïque qui se forme possède l'odeur de l'hydrure de benzoïle.

Le brome agit énergiquement sur l'éthyle-phényle en donnant de l'éthyle-phényle monobromé et de l'acide bromhydrique. Ce produit bromé est un liquide incolore, dense, bouillant vers 100°, inattaquable à froid par le brome, mais donnant avec ce corps, à 100°, un liquide visqueux, incolore, très-dense, incristallisable et décomposable par la distillation.

Le xylène, traité par l'acide azotique fumant, donne le mononitroxylène; sous l'influence d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique, on obtient du binitro- et du trinitroxylène facilement cristallisable; l'éthyle-phényle ne donne, au contraire, que des produits liquides. Le produit mono-nitré distille sans décomposition à 233°, tandis que le mononitroxylène se décompose. Le dinitro-éthyle-phényle s'obtient mélangé de produit trinitré, par l'action d'un mélange d'acides sulfurique et azotique; c'est un liquide transparent et soluble dans l'alcool chaud, incristallisable et décomposable par la distillation. Le trinitro-éthyle-phényle ressemble au précédent, mais est plus visqueux; il est aussi incristallisable. Ces produits s'obtiennent avec difficulté, tandis que les dérivés correspondant au xylène se produisent déjà à froid.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIII, p. 222. Février 1865.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouvelle série, t. III, p. 133. Février 1865.

Le trinitro-éthyle-phényle traité par le sulfure d'ammonium donne une base cristallisable en lamelles oranges dont le chlorhydrate est très-soluble. L'auteur n'a pas pu obtenir cette base assez pure pour la soumettre à l'analyse; elle constitue probablement le diamido-nitro-éthyle-phényle.

Ces faits suffisent pour démontrer la non idendité de l'éthyle-phényle avec le xylène.

Sur le sulfhydrate naphtylique et le bisulfure de naphtyle, par M. A. SCHERTEL (1).

On prépare le sulfhydrate naphtylique en faisant dégager de l'hydrogène dans un matras assez grand, au moyen de zinc granulé et d'acide sulfurique, et en ajoutant du chlorure naphtylsulfureux lorsque le dégagement de gaz devient abondant. L'action de l'hydrogène doit continuer pendant 18 à 20 heures; on distille ensuite et il se volatilise en même temps que de la vapeur d'eau une huile dense d'une odeur désagréable, qui est desséchée sur du chlorure de calcium et rectifiée. Cette matière constitue le sulhydrata naphtylique, et sa formation s'explique de la manière suivante :

$$\underset{\text{Chlorure naphtylsulfureux.}}{(C^{20}H^{7})[S^{2}O^{4}]Cl} + 6H = \underset{\text{Sulfhydrate naphtylique.}}{\left.\begin{matrix}C^{20}H^{7}\\H\end{matrix}\right\}S^{2}} + HCl + 4HO.$$

Le sulfhydrate naphtylique est incolore, très-réfringent, d'une odeur désagréable, insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther. Il se dissout un peu dans les dissolutions aqueuses des alcalis; une semblable dissolution, traitée par un acide, devient laiteuse. Sa densité est 1,146 à 23° centigrades; il bout à 285° centigrades en se volatilisant sans décomposition. Lorsqu'on en imprègne du papier et qu'on allume celui-ci, il brûle avec une flamme fuligineuse et répand l'odeur d'acide sulfureux. Il a la propriété d'échanger 1 atome d'hydrogène contre différents métaux.

Naphtylsulfide mercurique $\left.\begin{matrix}C^{20}H^{7}\\Hg\end{matrix}\right\}S^{2}$. — Lorsqu'on ajoute peu à peu du sulhydrate naphtylique à de l'oxyde mercurique, il se produit une vive réaction accompagnée d'une élévation de température. On traite ensuite par l'alcool absolu bouillant, qui, par le refroidissement, laisse déposer le naphtylsulfide mercurique sous forme d'une poudre légère, jaune pâle.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXII, p. 91. [Nouv. sér., t. LVI.] Octobre 1864.

Naphtylsulfide plombique $\left.\begin{matrix}C^{20}H^7\\Pb\end{matrix}\right\}S^2$. — Le naphtylsulfide plombique se dépose sous la forme d'un beau précipité jaune citron lorsqu'on mélange des dissolutions alcooliques d'acétate de plomb et de sulfhydrate naphtylique. Chauffé au-dessus de 100° centigrades, il prend une nuance orange, fond ensuite et donne un liquide rouge qui, par le refroidissement, se prend en une masse vitreuse rouge jaune.

Naphtylsulfide cuivrique. — Le naphtylsulfide cuivrique se précipite avec une couleur jaune pâle lorsqu'on mélange des dissolutions alcooliques de naphtylsulfhydrate et d'acétate de cuivre. Il est peu soluble dans l'alcool.

Bisulfure naphtylique. — Dans une dissolution alcoolique de sulfhydrate naphtylique saturée d'ammoniaque, abandonnée à une évaporation spontanée, il se dépose après quelques jours des cristaux jaunes, transparents, appartenant au système clinorhombique. Leur composition est exprimée par la formule :

$$(C^{20}H^7)S^2 \text{ (1)}.$$

Ils sont insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, assez solubles dans l'éther. Ils fondent à 85° centigrades; après le refroidissement, ils cristallisent au bout de quelques heures. Lorsqu'on les chauffe fortement, ils brûlent en déposant du charbon. En admettant la formation préalable du naphtylsulfide d'ammonium, la production du bisulfure s'explique par l'équation suivante :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^{20}H^7\\H^4Az\end{matrix}\right\}S^2}_{\text{Naphtylsulfide d'ammonium.}} + O = \underbrace{(C^{20}H^7)S^2}_{\text{Bisulfure naphtylique.}} + H^3Az + HO.$$

Si, au lieu d'ammoniaque, on fait usage d'une dissolution alcoolique de potasse, il se forme du bisulfure naphtylique en même temps que du carbonate de potasse.

En exposant le bisulfure à l'action d'un mélange de zinc et d'acide sulfurique, on peut régénérer le sulfhydrate.

Sur l'action de l'hydrogène naissant sur l'acide benzoïque, par M. M. HERMANN (2).

En faisant agir l'hydrogène naissant sur l'acide benzoïque, l'auteur obtient les composés suivants : l'alcool benzoïque, une aldéhyde mixte

(1) La formule de ce composé doit sans doute être doublée. C. F.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXII, p. 75. [Nouv. sér., t. LVI.] Octobre 1864.

et un nouvel acide qu'il appelle acide *benzoléique*. On opère de la manière suivante : on mélange de l'acide benzoïque à une quantité d'eau insuffisante pour le dissoudre à chaud, et on l'introduit dans une cornue tubulée munie d'un récipient; on ajoute peu à peu de l'amalgame de sodium et on fait bouillir. Il se dégage des vapeurs qui se condensent dans le récipient; pour empêcher que la masse ne prenne une réaction alcaline, on y dirige un courant de gaz acide chlorhydrique. Quand il s'est formé une certaine quantité de chlorure de sodium et que la réaction est alcaline, on distille jusqu'à ce que l'odeur d'essence d'amandes amères ait disparu dans la cornue. Le résidu est agité avec de l'éther pour en extraire l'aldéhyde et ensuite traité par de l'acide chlorhydrique, qui en sépare l'acide benzoléique. Après cela l'acide benzoïque est remis dans la cornue, et l'opération décrite plus haut est continuée jusqu'à ce qu'on arrive à séparer, au moyen de l'acide chlorhydrique, une huile ne se figeant pas à froid.

I. La portion volatile renferme l'alcool benzoïque découvert par M. Cannizaro ; il s'y trouve sous la forme d'une huile qu'on sépare de l'eau au moyen de l'éther. Ce composé est un liquide transparent, très-réfringent, bouillant à 200° centigrades; son odeur rappelle celle de l'essence d'amandes amères. Il ne se mélange pas avec l'eau à froid et se dissout dans l'eau bouillante sans se séparer de nouveau à froid. Il est très-soluble dans l'alcool et l'éther et brûle avec une flamme fuligineuse très-éclairante. Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{14}H^{8}O^{2}.$$

II. En épuisant le résidu alcalin par de l'éther, on obtient l'aldéhyde nouvelle sous la forme d'une huile visqueuse, aromatique, qui se prend après quelque temps en une masse cristalline. Pour la purifier on la fait dissoudre dans l'eau bouillante, où elle fond en partie, et on filtre. La dissolution filtrée laisse déposer pendant le refroidissement des écailles cristallines blanches qui constituent l'aldéhyde et dont la composition est exprimée par $C^{28}H^{14}O^{4}$ (1).

Ces cristaux fondent à 116° centigrades. Chauffés avec de l'acide azotique, ils se transforment en une masse cristalline, moins dense que l'eau et qui la surnage pendant l'ébullition sous forme d'une huile; par le refroidissement elle cristallise en aiguilles.

Bouillie longtemps avec de la potasse caustique, l'aldéhyde n'est pas

(1) Il reste sur le filtre une matière résineuse soluble dans l'alcool et l'éther; un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique la transforme, suivant l'auteur, en essence d'amandes amères.

altérée; par la distillation sèche, elle se transforme en essence d'amandes amères (1).

Elle est isomérique avec l'hydrobenzoïne que M. Zinin a obtenue par l'action de l'hydrogène sur l'aldéhyde benzoïque. Comme ses produits de décomposition sont peu connus encore, il n'est pas possible d'établir exactement la constitution de ce corps. Il est peut-être une combinaison de l'aldéhyde benzoïque avec une autre aldéhyde renfermant deux atomes d'hydrogène de plus que celle-ci. Cet hydrogène serait facilement attaqué par l'oxygène de l'air, lorsqu'on élève la température; il se produirait ainsi de l'essence d'amandes amères. La formule rationelle serait :

$$\left.\begin{matrix} C^{14}H^5O^2 \\ H \\ C^{14}H^7O^2 \\ H \end{matrix}\right\}$$

III. Le résidu, débarrassé d'aldéhyde, est traité par l'acide chlorhydrique; il se sépare une huile assez fluide, volatile, acide, d'une odeur désagréable, rappelant celle de l'acide valérique. Elle tombe au fond de l'eau et y est peu soluble; elle est très-soluble dans l'alcool et l'éther; elle ne se combine pas facilement aux bases, mais lorsqu'on la fait chauffer avec les carbonates alcalins, elle en chasse l'acide carbonique. Les benzoylates de soude et de chaux sont peu solubles dans l'alcool bouillant et ne se précipitent pas par le refroidissement. Lorsqu'on fait évaporer la dissolution de ces sels au bain-marie ou dans le vide, il reste une masse assez blanche qui peut être réduite en poudre. L'un et l'autre sel attirent rapidement l'humidité; il n'a pas été possible de les obtenir parfaitement purs. A l'air ils se décomposent facilement, sans doute par suite de l'oxydation de l'acide. L'acide ne pouvant être distillé et étudié à l'état isolé, l'auteur l'a éthérifié en le dissolvant dans l'alcool et en y faisant passer un courant d'acide chlorhydrique : le produit a été lavé avec de l'eau, desséché sur du chlorure de calcium. L'éther se présente sous la forme d'un liquide incolore, transparent et fluide. Son odeur ressemble à celle de l'éther valérique et devient plus intense par suite de sa décomposition à l'air. L'acide benzoléique renferme quatre atomes d'hy-

(1) Lorsqu'on la distille dans un courant d'acide carbonique, il se volatilise de belles aiguilles fines et il reste dans la cornue un corps résineux qui a une odeur aromatique particulière. La matière volatile est acide, soluble dans l'eau bouillante et cristallise par le refroidissement en belles aiguilles. Elle se combine à l'oxyde d'argent et donne un composé cristallisant en petites feuilles assez solubles dans l'eau. Ce corps ne s'étant formé qu'en petite quantité, il n'a pu être décidé si c'était de l'acide benzoïque.

drogène de plus que l'acide benzoïque et constitue le terme intermédiaire entre les acides benzoïque et œnanthylique, ainsi que le font voir les formules suivantes :

Acide benzoïque	$C^{14}H^{6}O^{4}$
Acide benzoléique	$C^{14}H^{10}O^{4}$
Acide œnanthylique	$C^{14}H^{14}O^{4}$

La densité de l'acide benzoléique est plus grande que celle des acides gras.

La formation des trois composés décrits par l'auteur peut s'expliquer ainsi qu'il suit : la plus grande partie de l'acide benzoïque mis en réaction commence par perdre deux atomes d'oxygène, puis s'empare de deux atomes d'hydrogène et se transforme en alcool, tandis qu'à l'autre partie, qui ne perd point d'oxygène, il s'ajoute quatre atomes d'hydrogène.

Sur quelques réactions de l'éther monochloré, par M. A. BAUER (1).

Pour préparer l'éther monochloré qui a été employé dans ces expériences, l'auteur a opéré comme il suit :

Dans un flacon de Woolf on a introduit 500 grammes d'éther pur, et on y a dirigé lentement du chlore sec en ayant soin de refroidir. L'opération a été interrompue au moment où la moitié de l'éther seulement avait été attaquée par le chlore. On a distillé au bain-marie, on a mis de côté le résidu, et on a de nouveau soumis l'éther qui avait passé à l'action du chlore. Après une nouvelle distillation, on a réuni le second résidu au premier, et on a continué ainsi. Ces résidus ont été soumis à la distillation fractionnée. On a rectifié ce qui a passé entre 135 et 150°, et on a recueilli de nouveau ce produit.

L'éther monochloré

$$\left.\begin{matrix} C^{2}H^{4}Cl \\ C^{2}H^{4}Cl \end{matrix}\right\} O$$

attaque énergiquement le zinc à une douce chaleur. Il se convertit en une masse noire résineuse. Il se forme une petite quantité d'éther acétique et un produit très-volatil brûlant avec une flamme bordée de vert (probablement du chlorure d'éthyle).

L'éther monochloré réagit sur l'acétate de soude en solution alcoolique. Si après avoir fait chauffer le mélange pendant 40 heures au

(1) *Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu Wien.* Décembre 1864.

bain-marie, on distille et qu'on ajoute de l'eau au liquide distillé, il passe d'abord de l'éther acétique.

Entre 150 et 160°, on recueille un liquide chloré qui offre exactement la composition et les propriétés du corps que M. Lieben a obtenu récemment en faisant réagir l'éther monochloré sur l'éthylate de soude. Ce corps, qui représente de l'éther monochloré dont un atome de chlore a été remplacé par de l'*oxéthyle*

$$C^2H^5O,$$

prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^4Cl\\C^2H^4Cl\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Na\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^4Cl\\C^2H^4C^2H^5O\end{matrix}\right\}O$$

$$+ \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O + NaCl.$$

Il bout à 155°.

Le même corps se forme par l'action de l'oxyde d'argent sur l'éther monochloré en présence de l'éther :

$$2\left[\left.\begin{matrix}C^2H^4Cl\\C^2H^4Cl\end{matrix}\right\}O\right] + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + Ag^2O = 2\left[\left.\begin{matrix}C^2H^4C^2H^5O\\C^2H^4Cl\end{matrix}\right\}O\right] + 2\,AgCl.$$

Lorsqu'on fait réagir l'éther monochloré sur l'acétate d'argent sec, il s'accomplit une réaction très-énergique. Il se forme de l'éther acétique, et un nouveau corps qu'on peut envisager comme de l'éther monochloré dont un atome de chlore a été remplacé par le radical *oxacéthyle*

$$C^2H^3O,O.$$

Il renferme

$$\left.\begin{matrix}C^2H^4,C^2H^3O^2\\C^2H^4,Cl\end{matrix}\right\}O.$$

Ce corps bout entre 170 et 180°. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 5,829; la densité de vapeur théorique est de 5,76. Il prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^4Cl\\C^2H^4Cl\end{matrix}\right\}O + C^2H^3AgO^2 = \left.\begin{matrix}C^2H^4C^2H^3O^2\\C^2H^4Cl\end{matrix}\right\}O + AgCl.$$

En faisant réagir l'éther monochloré sur le formiate de plomb, on obtient un composé correspondant au précédent, et qui renferme

$$\left.\begin{matrix}C^2H^4,CHO^2\\C^2H^4Cl\end{matrix}\right\}O.$$

C'est un liquide qui bout entre 180 et 200°.

Sur les isomères de l'acide chlorobenzoïque, par MM. BEILSTEIN et SCHLUN (1).

L'acide chlorobenzoïque ou ses isomères s'obtiennent dans un grand nombre de réactions. Jusqu'à présent on connaît trois modifications bien distinctes de l'acide chlorobenzoïque : l'*acide chlorobenzoïque* proprement dit, l'*acide chlorosalylique* et l'*acide chlorodracylique*. Les auteurs ont cherché à établir nettement les caractères qui distinguent ces variétés.

I. *Acide chlorosalylique* (2). — Cet acide, dérivé de l'acide salicylique, fond vers 130°, suivant MM. Limpricht et van Uslar, à 140° d'après MM. Kolbe et Lauteman, à 137° d'après M. Kekulé et d'après les auteurs. Chauffé avec de l'eau, il fond plus facilement. Son sel de chaux renferme 1 molécule d'eau et est beaucoup plus soluble que ses isomères.

II. *Acide chlorobenzoïque* (préparé par l'acide sulfobenzoïque). — On obtient cet acide à l'état de pureté et incolore, en le sublimant à travers du papier; il fond à 153° (à 140°, suivant MM. Lampricht et van Uslar, à 152° suivant MM. Kolbe et Lautemann). Il ne fond pas sous l'eau comme le précédent. Son sel de chaux renferme 1 et 1/2 molécule d'eau, il se dissout à 12° dans 82,7 parties d'eau.

III. *Acide chlorodracylique* (obtenu par l'acide azo-amidodracylique).— A l'état de pureté, cet acide fond vers 236°; il se sublime en écailles et non en aiguilles comme les deux précédents. Son sel de chaux renferme 1 et 1/2 $H^2\Theta$.

Acide chlorobenzoïque (provenant de l'acide azo-amidobenzoïque). — Cet acide fond à 153° et possède toutes les autres propriétés de l'acide dérivé de l'acide sulfobenzoïque; identité de propriétés pour les sels de chaux.

Acide chlorobenzoïque (dérivé de l'acide chlorhippurique).— Cet acide obtenu par M. Otto par le dédoublement de l'acide chlorhippurique a été reconnu par lui différent de l'acide dérivé de l'acide sulfobenzoïque. D'après les auteurs il n'en est pas ainsi et cet acide doit être considéré comme de l'acide chlorobenzoïque proprement dit; convenablement purifié, il fond à 152°,5 comme ce dernier, et ne fond pas sous l'eau; d'après cela et d'après ses autres propriétés, il y a identité avec l'acide II; identité pour les sels de chaux.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIII, p. 239. Février 1865.

(2) Les auteurs admettent l'existence de l'acide chlorosalylique comme acide distinct. Quant à l'acide salylique, MM. Richenbach et Beilstein l'ont considéré comme identique avec l'acide benzoïque lorsqu'il a été bien purifié. (Voyez dans ce volume p. 53.)

Les auteurs citent, en passant, ce fait assez remarquable que l'acide chlorobenzoïque, ingéré dans l'économie, ne se transforme pas en acide chlorhippurique, bien qu'une transformation analogue ait lieu pour l'acide nitrobenzoïque.

Acide chlorobenzoique (dérivé de l'acide benzoïque). — Quelque soit le moyen employé pour l'obtenir : chlorate de potasse et acide chlorhydrique, perchlorure d'antimoine, chlorure de chaux, chlore, l'acide qui en résulte, convenablement purifié, montre tous les caractères de l'acide II, c'est-à-dire de l'acide chlorobenzoïque normal.

Acide chlorobenzoïque, dérivé de l'acide cinnamique. — Cet acide obtenu par l'action du chlore ou du chlorure de chaux sur l'acide cinnamique, est aussi identique avec l'acide II.

Il résulte de cet ensemble de faits que *les acides chlorobenzoïques obtenus en partant de l'acide benzoïque, d'un de ses dérivés ou d'un corps pouvant fournir directement de l'acide benzoïque (acide hyppurique, cinnamique), sont identiques.* Quant aux isomères, les acides chlorosalylique et chlorodracylique, ils prennent naissance lorsqu'on part de séries parallèles à l'acide benzoïque (acides salicylique, nitrodracylique).

Sur quelques métamorphoses de l'acide caproïque artificiel, par M. ROSSI (1).

En partant des différences que l'on remarque entre les acides dérivés des cyanures de benzyle et de cymyle, par l'action de la potasse, et qui démontrent que ce ne sont pas les homologues, proprement dits, de l'acide benzoïque et de l'acide cuminique, l'auteur a pensé qu'en traitant de même les cyanures $Є^nH^{2n+1}Cy$, on devrait arriver à des résultats analogues. Pour éclaircir ce fait, il a préparé, à l'aide de l'alcool amylique pur, du cyanure d'amyle pur, bouillant à 154° ; ce cyanure d'amyle a été transformé en acide caproïque, en suivant les indications de MM. Frankland et Kolbe. L'acide ainsi obtenu bouillait à 195° et constituait un liquide limpide dont l'odeur rappelait celle de la sueur.

Le sel de chaux de cet acide, distillé avec du formiate de chaux, donne un liquide qui se combine au bisulfite de soude ; cette combinaison cristallisée, traitée par du carbonate de potasse, donne l'aldéhyde caproïque $Є^6H^{12}Ɵ$ constituant un liquide aromatique bouillant à 121°.

La solution acétique de cette aldéhyde, soumise à l'action de l'amalgame de sodium, donne de l'alcool caproïque $Є^6H^{14}Ɵ$ qui, convenable-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIII, p. 176. Février 1865.

ment purifié, bout à 150° et constitue un liquide incolore dont l'odeur rappelle celle de l'alcool amylique. L'auteur s'est assuré, par les métamorphoses de cet alcool, qu'il est identique avec celui qui a été découvert par M. Faget dans les huiles de marc et que l'on rencontre dans l'huile de pommes de terre, et identique aussi avec le produit décrit par MM. Pelouze et Cahours dans leur travail sur les pétroles.

L'auteur tire de ces faits la conclusion que les acides obtenus par l'action de la potasse sur les éthers cyanhydriques sont identiques avec les acides dérivés des alcools correspondants (1).

Action de l'amalgame de sodium sur le nitrotoluène et sur la nitro-naphtaline, par M. J. JAWORSKY (2).

Le nitrotoluène dissous dans l'alcool aqueux et traité par l'amalgame de sodium donne, après saturation du mélange par l'acide acétique et séparation de l'alcool et de l'excès de nitrotoluène par la distillation, une masse molle, rouge, qui, lavée à l'alcool froid, laisse un résidu cristallisant dans l'alcool bouillant en aiguilles orangées et brillantes qui est l'*azotoluide*

$$C^{14}H^{14}Az^2.$$

L'azotoluide (correspondant à l'azobenzide) fond à 137° et est sublimable. Elle est insoluble dans l'eau, dans les acides et dans les alcalis étendus. L'acide sulfurique concentré la dissout. Sa formation a lieu d'après l'équation

$$2\{C^7H^7(AzO^2)\} - 4O = C^{14}H^{14}Az^2.$$

On sait par les recherches de M. Alexeyeff que, dans la réduction de la nitrobenzine par l'amalgame de sodium, il se forme, outre l'azobenzide, un produit intermédiaire, l'azoxybenzide. Dans le cas du nitrotoluène, il paraît de même se former de l'*azoxytoluide* qui constitue, sans doute, la partie huileuse provenant de l'action de l'amalgame de sodium et qui baigne les cristaux d'azobenzide; l'auteur n'est pas parvenu à le purifier. Ce produit brut, traité par l'ammoniaque et l'hydrogène sulfuré, donne un corps solide, cristallisable, qui est probablement l'*hydrazotoluide*.

L'amalgame de sodium attaque la nitronaphtaline en solution alcoo-

(1) Nous rappellerons ici que M. Ad. Wurtz, qui a aussi étudié l'acide caproïque obtenu par le cyanure d'amyle, a constaté qu'il possède le pouvoir rotatoire, propriété qui n'est pas partagée par l'acide extrait du beurre de coco (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LI, p. 358). E. Wi.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIV, p. 283 (1865). N° 5.

lique; le liquide s'échauffe et si, l'action terminée, on fait passer un courant d'acide carbonique dans le mélange, il se dépose un précipité d'un jaune foncé qui, purifié par l'alcool et par le chloroforme, présente la composition de l'*azoxynaphtalide*

$$C^{20}H^{14}Az^2O.$$

Ce corps est amorphe, décomposable par la chaleur. De tous les dissolvants généralement employés, le chloroforme est le seul qui le dissolve.

Sur la décomposition des acides succinique et pyrotartrique, par M. W. SEEKAMP (1).

L'auteur a fait voir (2) que l'acide oxalique, soumis à l'influence des rayons solaires, en présence des sels uraniques, se décompose en acide carbonique, oxyde de carbone et acide formique.

Les acides succinique et pyrotartrique éprouvent une décomposition analogue dans les mêmes circonstances. Une solution d'acide succinique, à 5 p. $^0/_0$, additionnée de 1 p. $^0/_0$ de sel d'urane, exposée aux rayons du soleil, se colore bientôt en vert; il se dépose du succinate d'urane à l'état de poudre verte, et il se dégage de l'acide carbonique; la liqueur étant complétement décolorée fournit de l'acide propionique.

L'acide pyrotartrique (obtenu par l'action de l'amalgame de sodium sur l'acide citraconique), traité de même, donne de l'acide butyrique.

La décomposition de ces acides peut s'exprimer par l'équation générale

$$C^nH^{2n-2}O^4 = CO^2 + C^{n-1}H^{2n-2}O^2.$$

Action du brome sur le benzoate et le nitrobenzoate d'éthyle, par M. Alex. NAUMANN (3).

D'après M. Crafts, le brome agit sur l'éther acétique suivant l'équation :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + \left\{\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}C^2H^2BrO\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\Br\end{matrix}\right\}.$$

Les éthers benzoïque et nitrobenzoïque ne se comportent pas de même; l'auteur a chauffé d'abord au bain-marie, puis à 170° et enfin

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIII, p. 253. Février 1865.
(2) *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 229 (1862).
(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIII, p. 199. Février 1865.

jusqu'à 270°, un tube scellé renfermant 5 grammes de benzoate d'éthyle et 5gr,3 de brome. Après deux ou trois heures tout le brome avait disparu. A l'ouverture du tube, il se dégage de l'acide bromhydrique; le produit de la réaction, traité par l'eau bouillante, fond puis se dissout en laissant une partie huileuse exhalant l'odeur du bromure d'éthylène. La liqueur filtrée dépose par le refroidissement des cristaux d'acide benzoïque pur. Si au lieu de reprendre par l'eau, on reprend le contenu du tube par l'éther anhydre, on en retire de même de l'acide benzoïque et non son anhydride ou son bromure. Le liquide insoluble dans l'eau, qui se forme en même temps, bout à 130° et est regardé par l'auteur comme du bromure d'éthylène, d'après le dosage du brome. La décomposition du benzoate d'éthyle, sous l'influence du brome, se fait donc d'après l'équation :

$$\left.\begin{matrix}Є^7H^5Ө \\ Є^2H^5\end{matrix}\right\}Ө + Br^2 = \left.\begin{matrix}Є^7H^5Ө \\ H\end{matrix}\right\}Ө + Є^2H^4,Br^2.$$

Le nitrobenzoate d'éthyle, chauffé entre 170 ou 200° avec du brome, donne de même de l'acide nitrobenzoïque et du bromure d'éthylène. L'acide nitrobenzoïque, obtenu dans ces conditions, fond à 141 ou 142°, tandis que M. Mulder indique 127° pour le point de fusion de cet acide. L'auteur a voulu vérifier ce fait; à cet effet, il a préparé l'acide nitrobenzoïque pur en décomposant le nitrobenzoate d'éthyle par la potasse et il a trouvé que l'acide ainsi obtenu fond à 141° comme celui obtenu par par l'action du brome. Le point de fusion de l'acide nitrobenzoïque est facilement abaissé à 130 ou 125° par la présence de petites quantités d'acide benzoïque.

Indépendamment de la production d'acide libre et de bromure d'éthylène, il y a des produits secondaires de décomposition, comme le témoigne la production d'acide bromhydrique. Parmi ces produits paraissent se trouver les bromures de benzoïle ou de nitrobenzoïle et leurs dérivés bromés de substitution, ainsi que des dérivés bromés du bromure d'éthylène.

Dans l'action du brome sur l'éther nitrobenzoïque, il se forme encore, comme produit secondaire, un corps grisâtre, pulvérulent, fusible à 150°; c'est un acide faible donnant un sel ammoniacal cristallisable et fournissant, avec le chlorure de baryum, un sel grenu et fusible; cet acide est azoté et ne renferme pas de brome.

Sur quelques dérivés de l'acide mucique, par **M. F. BODE** (1).

M. Lies-Bodard (2) a abtenu l'acide $C^{12}H^{2}Cl^{2}O^{6},2HO$ par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide mucique ; l'auteur a repris l'étude de ce corps et a constaté les faits suivants. Les proportions les plus convenables pour préparer cet acide sont six équivalents de perchlorure de phosphore pour 1 équivalent d'acide mucique. On fait chauffer le mélange dans une cornue au bain d'huile. A 70° centigrades il se produit une vive réaction, qui est activée à 100°. Le contenu de la cornue devient liquide et il se volatilise de l'oxychlorure de phosphore. Lorsque la température atteint 120°, on arrête la distillation, parce que le chlorure acide commence à passer ; on verse le résidu liquide qui renferme beaucoup d'oxychlorure de phosphore dans une grande masse d'eau ; la plus grande partie de l'acide se précipite sous forme de poudre blanche sablonneuse ; on sépare par filtration l'acide de l'eau-mère ; on neutralise avec du carbonate de soude, on fait bouillir avec un peu de charbon animal et on filtre. On ajoute de l'acide chlorhydrique à la liqueur filtrée pour précipiter l'acide, qui se présente alors sous forme de fines aiguilles.

L'eau-mère, qui renferme de l'acide phosphorique et tient en dissolution une certaine quantité d'acide chloré, est neutralisée avec un lait de chaux, puis filtrée. La liqueur filtrée est réduite par l'évaporation et traitée par l'acide chlorhydrique, qui précipite l'acide chloré. En opérant ainsi, on obtient 35 p. $^0/_0$ de l'acide mucique employé. La décomposition s'exprime par les équations suivantes :

$$C^{12}H^{10}O^{16} + 6PhCl^{5} = C^{12}H^{2}Cl^{4}O^{4} + 6PhO^{2}Cl^{3} + 8HCl.$$
$$C^{12}H^{2}Cl^{4}O^{4} + 4HO = C^{12}H^{2}Cl^{2}O^{6},2HO + 2HCl.$$

Cet acide chloré est assez énergique et chasse facilement l'acide carbonique de ses combinaisons. Il est peu soluble dans l'eau froide ; la saveur de cette dissolution n'est presque pas acide bien que la liqueur rougisse le tournesol. Il est soluble dans 19 parties d'eau bouillante et beaucoup moins dans l'eau à 90° centigrades ; de là aussi la difficulté de filtrer des dissolutions bouillantes. Il est soluble dans l'alcool, moins soluble dans l'éther. Une dissolution de cet acide ainsi que la dissolution de son sel ammoniacal donnent un précipité rou-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXII, p. 95. [Nouv. sér., t. LVI.] Octobre 1864.

(2) *Comptes rendus*, t. XLIII, p. 391.

geâtre avec le perchlorure de fer, un précipité blanc avec le sel d'argent ; cette dernière réaction a lieu même avec les dissolutions les plus étendues. Chauffé avec de l'eau de baryte ou une lessive de potasse, l'acide chloré n'est pas altéré. Ses sels alcalins sont très-solubles; on obtient le sel ammoniacal en sursaturant l'acide avec de l'ammoniaque et évaporant au bain-marie; il cristallise en prismes et est moins soluble que les sels de potasse et de soude. Les sels de baryte et de chaux sont assez solubles. Le premier cristallise en tables rectangulaires droites dans des dissolutions saturées à chaud. Le sel de chaux se présente généralement sous la forme de cristaux mamelonnés ; lorsque sa dissolution aqueuse s'évapore spontanément, il se présente sous la forme de prismes enchevêtrés les uns dans les autres.

En ajoutant une dissolution du sel de soude moyennement concentrée à du sulfate de zinc, il se forme un précipité dense, cristallisé en prismes microscopiques. Ce sel se dissout dans 270 parties d'eau froide et dans presque autant d'eau bouillante. En faisant bouillir l'acide libre avec de l'oxyde de zinc, il se forme immédiatement un sel de zinc basique insoluble.

Le sel de cuivre se précipite sous la forme d'une poudre cristalline vert pâle, lorsqu'on mêle des dissolutions du sel de soude et de sulfate de cuivre. Les sels de plomb et d'argent, qu'on obtient d'une manière analogue, sont des précipités insolubles dans l'eau. L'auteur n'a pas réussi à préparer des sels acides.

L'éther neutre, obtenu en faisant passer de l'acide chlorhydrique dans une dissolution alcoolique de l'acide chloré, constitue un liquide sans odeur, plus dense que l'eau. Il est décomposé par l'eau; il se précipite une substance blanche floconneuse qui est probablement l'éther acide, et il se forme de l'alcool.

Mis en contact avec l'eau et l'amalgame de sodium à une douce chaleur, l'acide chloré est décomposé. Lorsque la réaction est terminée, on sursature par l'acide chlorhydrique et on évapore au bain-marie. On obtient ainsi un résidu solide, qu'on pulvérise et qu'on épuise par l'éther, tant que celui-ci manifeste une réaction acide. Après avoir chassé l'éther par la distillation, il reste une matière blanche feuilletée qui ne renferme plus de chlore et que l'auteur appelle *acide muconique*. Cet acide est bibasique et a pour formule

$$C^{12}H^6O^6,2HO.$$

Il renferme deux atomes de carbone et deux atomes d'hydrogène de plus que l'acide itaconique, et deux atomes d'hydrogène de moins que

l'acide adipique. Il est soluble dans l'eau bouillante et cristallise par le refroidissement en beaux et grands prismes d'un blanc éclatant, souvent groupés en étoiles. Ces cristaux ne renferment pas d'eau de cristallisation. Il est soluble dans l'eau froide, et exige 110 parties d'eau à 16° centigrades pour se dissoudre. La dissolution saturée à froid a une saveur agréable, mais très-acide. Cet acide est assez soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther. Il fond à 195° centigrades et se solidifie à 185°. Chauffé pendant quelque temps à 100°, il brunit et se décompose en partie.

La dissolution de cet acide précipite le perchlorure de fer en rouge et l'azotate d'argent en blanc, lorsque les dissolutions sont concentrées.

Les muconates sont des sels assez solubles, amorphes ou cristallisant mal.

Le muconate de zinc neutre est assez soluble dans l'eau bouillante; il se sépare par le refroidissement sous la forme d'une masse amorphe blanche et ne renfermant pas d'eau de cristallisation.

Le muconate de cadmium est une matière sirupeuse qui ne cristallise pas.

Le muconate de plomb et celui d'argent sont solubles dans l'eau bouillante ; par le refroidissement ils se déposent en partie sous forme de masse farineuse blanche.

On prépare facilement l'éther muconique en dissolvant l'acide dans l'alcool absolu et en chassant ensuite celui-ci par distillation. Le muconate éthylique est un liquide huileux, incolore, plus dense que l'eau et d'une odeur agréable.

L'acide chloré traité par le zinc et l'acide chlorhydrique donne de l'acide muconique. Lorsqu'on chauffe l'acide chloré avec du zinc dans un tube scellé pendant quelques heures à 140° centigrades, il se forme deux sels de zinc, l'un d'eux a pour acide l'acide chloré, et l'autre l'acide muconique.

Comme l'acide muconique est à l'acide adipique ce que l'acide itaconique est à l'acide pyrotartrique, et que M. Kékulé a fait voir dernièrement que l'acide itaconique et ses deux isomères se transformaient facilement par l'hydrogène naissant en acide pyrotartrique, l'auteur avait pensé que l'acide muconique se comporterait d'une manière analogue, mais tous les essais tentés dans cette direction sont restés infructueux.

Sur les acides isomalique et diglycolique,
par M. Hermann KAEMMERER (1).

M. Friedel, le premier, et M. Heintz (2), plus tard, ont émis l'opinion que l'acide isomalique pouvait bien être identique avec l'acide diglycolique au lieu d'en être un simple isomère; l'auteur, auquel on doit la découverte de l'acide isomalique, revient sur ce sujet et publie une étude comparée des propriétés de ces deux acides.

L'acide diglycolique cristallise en prismes rhombiques avec une molécule d'eau, qu'il perd à l'air au bout de quelque temps; il devient alors opaque; les cristaux d'acide isomalique appartiennent au système clinorhombique et ressemblent à ceux de l'augite; ils ne renferment pas d'eau de cristallisation, ne perdent pas leur transparence à l'air, mais deviennent humides à la surface.

Une dissolution saturée d'acide diglycolique n'est pas précipitée par l'eau de chaux, l'acide isomalique donne à chaud avec ce réactif un précipité blanc, amorphe au commencement; chauffé pendant quelque temps au contact de l'eau, il se forme des tables rhombiques microscopiques. Ce sel dont la formule est :

$$\text{Є}^4H^4Ca^2\text{Θ}^5 + H^2\text{Θ}$$

est presque complétement insoluble dans l'eau à froid et à chaud, tandis que le diglycolate de chaux, d'après les indications de M. Wurtz, est assez soluble dans l'eau bouillante et fournit de longues aiguilles brillantes dans une dissolution saturée à chaud. Ces cristaux renferment six molécules d'eau.

En cherchant à préparer l'isomalate de potasse acide, et procédant à cet effet comme l'ont fait M. Wurtz et M. Heintz pour la préparation du diglycolate de potasse acide, on obtient un produit sirupeux, soluble en toutes proportions dans l'eau, mais non déliquescent, qui, abandonné à l'air, présente, après plusieurs mois, des traces de cristallisation.

Le diglycolate acide d'ammoniaque cristallise en tables et est anhydre; le sel correspondant de l'acide isomalique renferme 2 molécules d'eau et cristallise en aiguilles rayonnées. Les diglycolates de baryte et de plomb sont des précipités cristallins; les isomalates cor-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXI, p. 372. [Nouv. sér., t. LV.] Septembre 1864. Voir *Bulletin de la Société chimique*, 1863, p. 371.

(2) Voir *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXX, p. 257.

respondants, vus au microscope, ne présentent pas de structure cristalline.

L'acide isomalique fond, comme l'acide diglycolique, à 144° et perd par la fusion la propriété de cristalliser; l'acide diglycolique se solidifie, pendant le refroidissement, tantôt en cristaux étoilés, tantôt en cristaux lamelleux.

L'acide isomalique fondu réduit une dissolution ammoniacale de sel d'argent; avant la fusion il n'a pas cette propriété. Chauffé au bain d'huile, il bout à 170 ou 180°, et déjà au-dessous de 200° il passe de l'eau et une huile faiblement colorée en jaune, qui, plus dense que l'eau, disparaît après quelques heures et donne naissance à d'abondants cristaux qui se présentent sous la forme de grandes tables transparentes. Ces cristaux sont de l'acide isomaléique différant par sa forme et ses réactions de l'acide isomalique et de l'acide obtenu par la décomposition du chlorure d'isofumaryle par l'eau.

Par la distillation du diglycolate d'ammoniaque, M. Heintz (1) a obtenu trois dérivés azotés distincts ; l'isomalate d'ammoniaque éprouve déjà une décomposition profonde à 120° et se charbonne. L'auteur n'a pas mieux réussi par d'autres méthodes à préparer des dérivés amidés de l'acide isomalique.

En étudiant l'action de l'acide diglycolique ou de ses sels alcalins sur les chlorures de phosphore on arrivera probablement à constater de nouvelles différences.

L'auteur se croit en droit d'affirmer que l'acide isomalique ne prend pas naissance par l'oxydation des sucres au moyen de l'acide azotique, mais qu'il existe tout formé dans le suc des citrons. M. Jolly, qui a fait l'étude optique de l'acide isomalique, a constaté qu'il n'agit pas sur la lumière polarisée.

Recherches sur l'acide éthyl-diglycolamidique et sur quelques combinaisons de l'éthylglycocolle, par M. W. HEINTZ (2).

Pour préparer l'acide éthyldiglycolamidique, on sature l'acide monochloracétique par l'éthylamine, en n'ajoutant d'abord que la moitié de la quantité d'éthylamine nécessaire, ensuite le reste; on fait bouillir pendant 12 heures dans un appareil disposé pour faire refluer les vapeurs condensées et on chasse l'éthylamine en évapo-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVIII, p. 129.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXII, p. 1. [Nouv. sér., t. LVI.]

rant le mélange avec de l'oxyde de plomb. Reprenant par l'eau bouillante, on obtient une dissolution et un sel de plomb insoluble.

La dissolution est évaporée à siccité au bain-marie et le résidu est traité par l'alcool absolu; la partie insoluble dans l'alcool est un sel de l'acide éthyldiglycolique, qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré pour obtenir l'acide. La partie soluble dans l'alcool contient de l'éthylglycocolle et peut servir à la préparation de ce composé.

Le sel de plomb insoluble mentionné plus haut renferme l'acide éthyldiglycolamidique; on le fait bouillir pendant quelques heures avec de l'eau et on ajoute un léger excès d'acide sulfurique, on filtre et on traite par l'hydrogène sulfuré; l'acide sulfurique est précipité par la baryte et le liquide est saturé par la chaux; il se précipite alors un peu d'oxalate de chaux, provenant sans doute de la décomposition d'une petite quantité d'acide bichloracétique mélangé à l'acide monochloré; la dissolution du sel de chaux est évaporée et le résidu traité par de l'alcool absolu; il reste un peu de matière insoluble dans l'alcool qu'on dissout dans l'eau. On précipite une petite quantité de chlore par l'oxyde d'argent, on élimine le sel d'argent par l'hydrogène sulfuré, on précipite la chaux par l'acide oxalique et on obtient une liqueur acide qui, par l'évaporation, cristallise difficilement. On la fait bouillir avec de l'oxyde de cuivre, on filtre et on évapore à siccité; il se dépose alors de petites tables rectangulaires bleues d'un sel de cuivre qu'on lave à l'eau, qu'on exprime entre des doubles de papier joseph et qu'on traite par l'hydrogène sulfuré; on a ainsi de l'acide éthyldiglycolamidique pur.

La partie soluble dans l'alcool est décomposée par l'acide sulfurique et de l'alcool, puis filtrée; on ajoute de l'eau de baryte pour précipiter l'acide sulfurique et on évapore; il reste une masse brune de nature extractive qui est soluble dans l'alcool à peu de chose près. On la fait bouillir avec de l'oxyde de cuivre, il se forme une dissolution d'un vert foncé, qui, évaporée au bain-marie, laisse déposer des tables rectangulaires bleues. Par le refroidissement il se forme dans cette dissolution un précipité granuleux qui augmente par l'addition de l'alcool. Ce dépôt, lavé à l'alcool, est dissous dans l'eau, puis évaporé au bain-marie; il se dépose des tables rectangulaires d'éthyldiglycolamidate de cuivre.

Acide éthyldiglycolamidique. — L'acide éthyldiglycolamidique est incolore, sans odeur, d'une saveur acide énergique; il se présente sous la forme de prismes rhombiques courts d'un angle de 100°,30',

terminés par des octaèdres dont les faces opposées forment entre elles des angles de 90° environ. Il est très-soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool bouillant, insoluble dans l'éther. Chauffé à une température élevée, il fond, brunit, se boursoufle et laisse un charbon facilement inflammable. Chauffé dans un tube, il dégage des vapeurs ammoniacales. La formule de l'acide éthyldiglycolamidique est :

$$Az\left\{\begin{array}{l} C^2H^5 \\ \left.\begin{array}{c} C^2H^2O \\ H \end{array}\right\}O \\ \left.\begin{array}{c} C^2H^2O \\ H \end{array}\right\}O \end{array}\right.$$

Ethyldiglycolamidate de cuivre. — Ce sel se forme lorsqu'on fait bouillir l'acide éthyldiglycolamidique avec de l'oxyde de cuivre en excès, et qu'on évapore au bain-marie la liqueur filtrée ; il cristallise en tables quadratiques microscopiques ; il est peu soluble dans l'eau et moins encore dans l'alcool.

La solution aqueuse bouillante et concentrée, dépose ce sel à l'état de petits grains amorphes. Sa composition est exprimée par la formule suivante :

$$Az\left\{\begin{array}{l} C^2H^5 \\ \left.\begin{array}{r} C^2H^2O \\ Cu \end{array}\right\}O \\ \left.\begin{array}{r} C^2H^2O \\ Cu \end{array}\right\}O \end{array}\right.$$

Comme il est peu soluble dans l'eau, il n'y a que les réactifs donnant naissance à des sels moins solubles que lui qui y produisent des précipités. Le bichlorure d'étain, l'azotate de protoxyde de mercure sont seuls dans ce cas.

Chlorhydrate d'éthylglycocolle. — Cette combinaison se forme lorsqu'on dissout l'éthylglycocolle dans l'acide chlorhydrique et qu'on évapore au bain-marie jusqu'à ce que l'odeur d'acide chlorhydrique disparaisse. Le résidu est très-soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool absolu à froid ; il est soluble dans l'alcool bouillant. Par le refroidissement la dissolution concentrée se prend en masse. La dissolution alcoolique étendue et chaude, donne par l'évaporation de petits cristaux. Il se forme pendant l'évaporation de la liqueur aqueuse de grandes tables rectangulaires avec des arêtes tronquées. Le chlorhydrate d'éthylglycocolle a une réaction acide. Lorsqu'on le chauffe, il fond vers 180° centigr., en un liquide incolore qui dégage des vapeurs à une température plus élevée sans se colorer, commence à

bouillir, brunit et se charbonne. Chauffé avec précaution, il se volatilise en totalité. Sa formule est représentée par

$$\left.\begin{matrix}Az\left[C^2H^5, \left.\begin{matrix}C^2H^2O\\ H\end{matrix}\right\} O, H^2\right]\\ Cl\end{matrix}\right\}$$

Combinaison de l'éthylglycocolle avec le bichlorure de platine. — Ce sel se forme lorsqu'on dissout l'éthylglycocolle dans l'acide chlorhydrique qu'on ajoute un excès de bichlorure de platine, qu'on évapore à siccité et qu'on lave le résidu avec un mélange d'alcool absolu et d'éther. On dissout dans l'eau la poudre cristalline ainsi obtenue et on fait évaporer lentement à l'air; il se forme de grands cristaux transparents d'un rouge orangé dont la surface se ternit au bout de quelque temps et qui deviennent opaques. Ce sont des prismes rhombiques avec des troncatures sur les arêtes. Ces cristaux perdent de l'eau à 100° centigr. et ils se décomposent à 120°. Ils sont solubles dans l'eau et donnent une dissolution d'un jaune orangé; ils sont moins solubles dans l'alcool et insolubles dans l'éther.

Combinaison de l'éthylglycocolle avec le bichlorure de mercure. — Une dissolution concentrée de bichlorure de mercure est précipitée par l'éthylglycocolle; il se forme un précipité assez soluble dans l'eau bouillante, qui pendant le refroidissement cristallise en prismes rhombiques incolores. Cette combinaison est peu soluble dans l'alcool et dans l'éther; entre 100 et 110° elle diminue de poids, change de nature, n'est plus entièrement soluble dans l'eau et devient insoluble dans l'acide azotique faible. A une température plus élevée elle fond, se boursoufle et brunit; il se dégage des vapeurs de chlorure de mercure et il reste du charbon. Ce composé est anhydre et sa formule est :

$$\left.\begin{matrix}Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\ \left.\begin{matrix}C^2H^2O\\ Hg\end{matrix}\right\} O\\ H\\ H\end{matrix}\right\}\\ Cl\end{matrix}\right\} + 3\left\{\begin{matrix}Hg\\ Cl\end{matrix}\right.$$

Il correspond à la combinaison de coniine et de bichlorure de mercure.

Chlorhydrate d'éthylglycocolle et bichlorure de mercure. — La combinaison qu'on vient de décrire, chauffée avec une petite quantité d'acide chlorhydrique concentré, s'y dissout; on chasse l'excès d'acide à une douce température et on dessèche dans le vide de la machine pneumatique; on fait dissoudre dans quelques gouttes d'alcool absolu

et on précipite par l'éther; la partie insoluble se rassemble en un liquide incolore, sirupeux; pour le purifier, on le traite à plusieurs reprises par l'éther. En faisant évaporer cette dissolution dans le vide, il reste une masse sirupeuse, incolore, sans odeur, qui, sans cristalliser, se dessèche après quelque temps.

Lorsqu'on chauffe ce composé au-dessus de 100°, il se colore légèrement en brun et se décompose; il se dissout en toutes proportions dans l'eau, est très-soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther. Sa composition est exprimée par la formule :

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{Az}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C^2H^5} \\ \left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^2O} \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} \\ \mathrm{H} \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right. \\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}\mathrm{Hg} \\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right.$$

Ethylglycolamidate de cuivre. — L'éthylglycocolle se combine avec l'oxyde de cuivre et se dépose sous forme de prismes rhombiques obliques lorsqu'on fait évaporer lentement, à une température peu élevée, une dissolution aqueuse concentrée renfermant ce composé. Ces cristaux sont colorés en bleu foncé, se dissolvent facilement dans l'eau en lui communiquant une coloration d'un bleu foncé; ils sont moins solubles dans l'alcool, qu'ils colorent en bleu moins intense; ils sont insolubles dans l'éther. La chaleur ne les fait pas fondre. Chauffés sur une lame de platine, ils projettent des étincelles d'un bleu vert et brûlent avec une flamme de même couleur; il reste de l'oxyde de cuivre brun noir. Chauffés dans un tube, ils dégagent de l'eau et se décomposent avant le rouge; il reste du cuivre métallique et il se produit des vapeurs ammoniacales. Leur composition est représentée par

$$\mathrm{Az}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C^2H^5} \\ \left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^2O} \\ \mathrm{Cu}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right. + 2\,\mathrm{H^2O}.$$

Iodhydrate d'éthylglycocolle. — On obtient ce composé en faisant chauffer à une douce chaleur de l'acide iodhydrique concentré avec de l'éthylglycocolle, en ajoutant un peu d'alcool absolu d'abord, puis de l'éther. Il se sépare un liquide qu'on agite avec l'éther tant que celui-ci se colore en jaune. Par l'évaporation au-dessus de l'acide sulfurique concentré, il se sépare de grands cristaux lamellaires. Ces cristaux ressemblent au chlorhydrate d'éthylglycocolle; ce sont de minces tables rectangulaires avec des troncatures sur les arêtes. Ce

composé a une réaction acide; il est anhydre et tombe en déliquescence dans une atmosphère humide.

L'auteur pense que le composé obtenu par M. de Schilling (1) en faisant réagir l'iodure d'éthyle sur le sucre de gélatine est de l'éther glycolamidique, isomère de l'éthylglycocolle, et qu'il convient d'écrire de la manière suivante sa formule :

$$Az\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O\\H\\H\end{matrix}\right.$$

Voici les faits qui ont conduit l'auteur à cette interprétation. L'iodhydrate décrit par M. de Schilling, est soluble dans l'éther; l'iodhydrate d'éthylglycocolle y est insoluble. Chauffée au bain-marie, la solution aqueuse d'éthylglycocolle n'est pas décomposée, la combinaison trouvée par M. de Schilling, au contraire, se décompose dans ce cas en glycocolle, *et suivant l'auteur il doit se produire en même temps de l'alcool.* L'éther glycolamidique, de même que le glycocolle, se combine avec les hydracides. La facilité avec laqu'elle l'iodhydrate de M. de Schilling se dissout dans l'éther, n'a rien d'exceptionnel, si l'on se rappelle qu'en général un éther composé est soluble dans l'éther, lorsque l'acide auquel il correspond y est soluble. Le seul fait contraire à cette manière de voir est que, suivant M. de Schilling, le composé découvert par lui se combine avec l'oxyde d'argent, mais il est probable, suivant l'auteur, que l'éther éthylglycocollique *agit ici comme dissolvant et ne se combine pas à l'oxyde d'argent.*

L'éther glycocollique est absolument isomérique avec l'éthylglycocolle, l'éthylglycolamide et l'éthoxacétamide. Il est à ce dernier composé ce que le glycocolle est à la glycolamide.

Le composé de M. de Schilling préparé au moyen de l'iodure de méthyle serait l'iodhydrate de l'éther méthylglycolamidique.

Les recherehes ultérieures de M. de Schilling feront voir si les appréciations de l'auteur sont fondées.

Sur les acides téréphtalique et camphorésinique, par M. Hugo SCHWANERT (2).

L'auteur a fait voir précédemment (3) que l'acide azotique, en agissant sur l'essence de térébenthine, donne naissance à de l'acide cam-

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér. 1864, t. I, p. 140.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXII, p. 257. Décembre 1864.
(3) Voir *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. II, p. 52 (1864).

phorésinique et à un acide résineux qui, d'après sa composition, paraît être de l'acide insolinique $C^9H^8O^4$ et par ses propriétés se rapproche de l'acide téréphtalique $C^8H^6O^4$. L'auteur a entrepris de nouvelles recherches sur la véritable constitution de l'acide résineux précédemment obtenu. (On sait que MM. Warren de la Rue et Hugo Müller ont regardé ces acides comme identiques). Les dernières recherches montrent qu'il se forme dans ce cas, outre l'acide camphorésinique, de l'acide téréphtalique et que celui-ci prend encore naissance par l'action de l'acide azotique sur les essences de citron, de cajeput, de camomille romaine, sur le cymène, sur le cuminol et sur l'essence de thym. Dans l'oxydation de l'essence de thym et du thymène, il se forme en outre de l'acide insolinique. Pour purifier l'acide téréphtalique, l'auteur a dû, dans plusieurs cas, avoir recours à la préparation de l'éther méthyl- ou éthyl-téréphtalique et à la décomposition de celui-ci par un alcali.

Téréphtalate de méthyle $C^8H^4(CH^3)^2O^4$. — Lorsque l'on chauffe, au bain-marie, un mélange de 1 partie d'acide téréphtalique et de 2,6 parties de perchlorure de phosphore, il passe un liquide d'un jaune pâle. Celui-ci étant soumis à la distillation, pour en chasser l'oxychlorure de phosphore, donne par le refroidissement de longues aiguilles blanches; ces aiguilles constituent le *chlorure de téréphtalyle*. Traité par l'esprit de bois, le chlorure de téréphtalyle produit, en s'échauffant beaucoup, de l'éther méthyl-téréphtalique qui se prend par le refroidissement en une masse cristalline soluble dans l'alcool bouillant et cristallisant dans ce liquide. Son analyse a conduit à la formule $C^8H^4(CH^3)^2O^4$. — Cet éther forme des prismes incolores, inodores, fusibles à 140°, sublimables sans décomposition, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther. La soude le décompose en donnant de l'alcool méthylique et du téréphtalate de soude, d'où les acides précipitent l'acide téréphtalique à l'état de pureté.

Téréphtalate d'éthyle $C^8H^4(C^2H^5)^2O^4$. — Il s'obtient comme le précédent, en prismes incolores, fusibles à 44° et se concrétant de nouveau à 29°; insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther; il se décompose sous l'influence de la soude comme l'éther précédent.

Sur une nouvelle matière colorante, l'acide chrysinique, par M. J. PICCARD (1).

Cette nouvelle matière colorante est extraite des bourgeons du peuplier (*populus nigra* et *populus pyramidalis*), où elle est accompagnée de

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIII, p. 369 (1864). N° 22.

salicine, d'une huile volatile et d'une matière résineuse. On épuise les bourgeons par l'alcool, on ajoute du sous-acétate de plomb, on filtre, on traite par l'hydrogène sulfuré, on évapore à sec la liqueur filtrée et on reprend par l'eau pour enlever la salicine. Le résidu contient encore un peu de résine ; pour l'enlever, on redissout dans l'alcool et on le précipite une seconde fois par le sous-acétate de plomb, la liqueur filtrée ayant été débarrassée de l'excès de plomb, est abandonnée à elle-même. Après quelque temps il s'y dépose une poudre blanche qu'on purifie par des cristallisations dans l'alcool.

Ce corps est l'acide chrysinique; lorsqu'il a été préservé des vapeurs ammoniacales, il est complétement incolore, il cristallise en lamelles minces et fragiles, il est soluble dans l'alcool bouillant, moins bien dans l'alcool froid, soluble dans l'éther, et à peu près insoluble dans l'eau.

Il se dissout avec une belle couleur jaune dans l'acide sulfurique concentré et dans les alcalis. La baryte et la chaux le colorent de même, mais il y est peu soluble. L'acide azotique le colore d'abord en jaune, puis le décompose. Il précipite les sels de fer en vert sale; les acides acétique et chlorhydrique sont sans action sur lui. Il n'est pas précipité par l'acétate neutre de plomb; le sous-acétate y produit, après quelque temps, un léger précipité soluble dans l'acide acétique.

La solution alcoolique, additionnée de chlorure de chaux, devient jaune à froid et rouge à chaud. L'acide chrysinique cristallisé est anhydre, il supporte une température de 200° sans se décomposer; chauffé plus fort il se sublime partiellement en fines aiguilles. Sa composition est exprimée par la formule :

$$C^{22}H^{8}O^{6}.$$

Le chrysinate de potasse cristallise en fines aiguilles. Le sel ammoniacal s'obtient par l'évaporation lente de la solution ammoniacale en masses sphériques.

Le sel de baryte $C^{22}H^{7}BaO^{6}$ s'obtient en ajoutant une solution alcoolique bouillante d'acide chrysinique dans un excès d'eau de baryte; il se dépose par le refroidissement à l'état d'une poudre jaune.

L'acide chrysinique a beaucoup de rapports avec l'acide vulpique décrit par M. Bolley (1), mais il en diffère néanmoins par un grand nombre de propriétés; ainsi l'acide vulpique fond à 110° et se sublime déjà à 120°.

(1) Voy. *Bulletin de la Société chimique*, nouvelle série, t. III, p. 142 (1865).

M. Hallwachs a extrait autrefois des bourgeons de peuplier une substance analogue à l'acide chrysinique, mais soluble dans l'eau bouillante, et renfermant beaucoup moins de carbone.

Recherches sur le morin, la maclurine et la quercétine, par MM. HLASIWETZ et Léop. PFAUNDLER (1).

MORIN. La composition du morin anhydre est exprimée par la formule $C^{12}H^{8}O^{5}$; à celui-ci correspond un hydrate $C^{12}H^{8}O^{5} + H^{2}O$, dont la formule a été contrôlée par l'analyse des combinaisons que forme le morin avec les oxydes de potassium, de sodium, de baryum et de zinc, ainsi que par l'étude d'un produit bromé de substitution dans lequel 3 molécules de brome remplacent 3 d'hydrogène et qui a, par conséquent, pour composition $C^{12}H^{5}Br^{3}O^{6}$.

Sous l'influence de l'hydrogène naissant, le morin, en dissolution alcoolique acide, se transforme en une modification isomérique à laquelle les auteurs ont donné le nom d'*isomorin*, et dont la couleur est d'un pourpre foncé; les alcalis, ainsi que l'action de la température, provoquent de nouveau la transformation de ce corps en morin.

Si l'on fait agir l'hydrogène naissant sur le morin en solution alcaline, il y a fixation d'hydrogène et le morin se transforme entièrement en phloroglucine, suivant l'équation

$$\underset{\text{Morin hydraté}}{C^{12}H^{10}O^{6}} + 2H = \underset{\text{Phloroglucine}}{2(C^{6}H^{6}O^{3})}.$$

La potasse en fusion transforme de même le morin en phloroglucine; mais dans ce cas, il y a en outre formation d'acide oxalique.

MACLURINE. Ce corps, que les auteurs, dans leur premier mémoire, ont décrit comme susceptible de se dédoubler en phloroglucine et en acide protocatéchique, subit, sous l'influence du zinc et de l'acide sulfurique, une nouvelle décomposition donnant naissance à un produit très-intéressant auquel les auteurs ont donné le nom de *machromine*; ce dernier prend probablement naissance en vertu de l'équation

$$\underset{\text{Acide protocatéchique}}{2C^{7}H^{6}O^{4}} + 4H = \underset{\text{Machromine}}{C^{14}H^{10}O^{5}} + 3H^{2}O.$$

Indépendamment de ce nouveau corps, il y a production de phloroglucine.

(1) *Sitzungberichte der Kaiserlichen Académie der Wissenschaften zu Wien*. Juin 1864, et *Journal für praktische Chemie*, t. XCIV, p. 65 (1865). N° 2. — Voir *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. I, p. 201. (1864.)

La machromine, dont la purification exige certaines précautions, est blanche, cristallisable et possède, comme propriété caractérisque, celle de bleuir très-facilement sous l'influence de l'air, de la lumière, de la chaleur et des agents d'oxydation, et de donner finalement un corps bleu indigo moins riche en hydrogène que la machromine qui lui a donné naissance.

L'hydrogène agit tout autrement sur la maclurine en solution alcaline; indépendamment de la phloroglucine, il se produit dans ce cas un corps incristallisable qui a pour composition $C^{14}H^{12}O^5$ et dont on peut représenter la formation par l'équation

$$\underset{\text{Acide protocatéchique.}}{2(C^7H^6O^4)} + 6H = \underset{\text{Nouveau produit.}}{C^{14}H^{12}O^5} + 3H^2O.$$

QUERCÉTINE. La potasse caustique agit sur la quercétine en donnant naissance à divers produits, suivant la durée de son action. Ces produits sont :

1. *Acide quercétique* $C^{15}H^{10}O^7$. — Ce corps, déjà précédemment étudié, se décompose lui-même par l'action ultérieure de la potasse, en donnant de l'acide protocatéchique et un nouvel acide, l'acide *quercimérique*, en vertu de l'équation

$$\underset{\text{Acide quercétique.}}{C^{15}H^{10}O^7} + H^2O + O = \underset{\text{Acide quercimérique.}}{C^8H^6O^5} + \underset{\text{Acide protocatéchique.}}{C^7H^6O^4}.$$

2. *Acide quercimérique* $C^8H^{10}O^5$. — La plupart des réactions et des phénomènes de coloration de l'acide quercimérique sont les mêmes que pour l'acide quercétique; telles sont, la coloration rouge pourpre éprouvée par sa dissolution alcaline au contact de l'air, et la coloration bleue que lui fait prendre le chlorure ferrique. Sous l'influence de la potasse en fusion, cet acide donne de l'acide protocatéchique, en vertu de l'équation

$$\underset{\text{Acide quercimérique.}}{C^8H^6O^5} + O = \underset{\text{Acide protocatéchique.}}{C^7H^6O^4} + CO^2.$$

3. L'*acide protocatéchique* $C^7H^6O^4$ est un produit constant de décomposition de la quercétine, de l'acide quercétique et de l'acide quercimérique que l'on obtient en traitant ces combinaisons par la potasse en fusion jusqu'à ce que le produit dissous dans l'eau ne donne plus naissance, au contact de l'air, à une coloration rouge.

4. *Phloroglucine* $C^6H^6O^3$. — La quantité de ce corps, qui se forme

par la décomposition de la quercétine, dépend de la durée de la fusion et est d'autant plus grande que celle-ci s'est prolongée davantage.

5. *Paradatiscétine* $C^{15}H^{10}O^6$. — Ce composé doit son nom à son isomérie avec la datiscétine. Il est de couleur jaune, cristallisable; il se combine avec les bases à la façon des acides faibles. Traité par la potasse en fusion, il fournit de la phloroglucine.

6. Un produit qu'on ne peut point obtenir à l'état de liberté et qui constitue probablement un dérivé du composé précédent : il se rencontre dans les eaux-mères qui ont déposé la phloroglucine. On reconnaît sa présence par une belle coloration violette qui prend naissance sous l'influence du carbonate de soude et par une coloration d'un bleu indigo produite par l'acide sulfurique concentré.

Plusieurs propriétés et réactions du morin semblent montrer que ce composé préexiste dans la quercétine. D'après cela, on peut, à l'exception de la production de la paradatiscétine, expliquer la formation des différents produits de dédoublement de la quercétine en attribuant à ce composé la formule

$$\underset{\text{Quercétine.}}{C^{27}H^{18}O^{12}} = \underset{\text{Morin.}}{C^{12}H^{8}O^{5}} + \underset{\text{Acide quercétique.}}{C^{15}H^{10}O^{7}}.$$

Cette formule s'accorde parfaitement avec les analyses et concorde avec quelques combinaisons de la quercitrin. Elle conduit à la formule $C^{33}H^{30}O^{17}$ pour la quercitrin; on sait que ce composé se dédouble en quercétine et en isodulcite. Ce dédoublement est exprimé par l'équation

$$\underset{\text{Quercitrin.}}{C^{33}H^{30}O^{17}} + H^2O = \underset{\text{Quercétine.}}{C^{27}H^{18}O^{12}} + \underset{\text{Isodulcite.}}{C^{6}H^{14}O^{6}}.$$

Une formule de la quercétine qui réunirait celles de la paradatiscétine et des autres dérivés serait beaucoup plus élevée que celle que comportent les combinaisons de la quercétine. Comme la quantité de paradatiscétine que l'on obtient est très-variable, on peut admettre seulement qu'il se produit une combinaison de datiscétine et de quercitrin qui, par sa décomposition, donne naissance à de la paradatiscétine. Il serait possible que la datiscétine et la paradatiscétine fussent identiques ; dans tous les cas, l'une et l'autre sont des isomères de la lutéoline.

Indépendamment des produits qui viennent d'être décrits, on en obtient deux nouveaux par l'action de l'hydrogène naissant sur la quercétine et sur l'acide protocatéchique.

L'un de ces dérivés est un acide faible, ayant pour composition

$$G^7H^8O^3;$$

il prend naissance en vertu de l'équation

$$G^7H^6O^4 + 4H = G^7H^8O^3 + H^2O.$$

Acide protocatéchique. — Nouvel acide.

Sous l'influence de la potasse, ce composé s'oxyde et reproduit de l'acide protocatéchique.

Le second dérivé diffère du précédent par sa solubilité, qui permet de l'en séparer. Fondu avec de la potasse, il donne de la phloroglucine et de l'acide protocatéchique. Son analyse peut conduire à différentes formules ; la formule $G^{13}H^{12}O^5$ rend compte de sa décomposition sous l'influence de la potasse

$$G^{13}H^{12}O^5 + H^2O = G^7H^6O^4 + G^6H^6O^3.$$

Acide protocatéchique. — Phloroglucine.

Les auteurs terminent leur long mémoire en faisant ressortir l'importance de l'histoire du quercitrin, de la phloroglucine et de l'acide protocatéchique, qui sont des principes très-répandus dans le règne végétal.

Action du brôme sur quelques nitriles, par **M. C. ENGLER** (1).

Action du brome sur l'acétonitrile. — Le brome se combine directement à l'acétonitrile, comme l'auteur l'a déjà indiqué précédemment. (Voy. *Bulletin de la Société chimique*, nouvelle série t. I, p. 366, mai 1864.) Le bromure d'acétonitrile $AzG^2H^3Br^2$ qui prend naissance est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, décomposable à l'air humide en donnant des fumées d'acide bromhydrique et un corps cristallin blanc; il cristallise en beaux prismes appartenant sans doute au système rhombique. Le corps qui se forme par l'action de l'air humide et qui est mélangé de bromhydrate et d'acétate d'amoniaque et d'acétamide a pour formule empirique $G^6H^7B^3Az^2O^2$; il fond sous l'influence de la chaleur, émet de l'acide bromhydrique, et laisse beaucoup de charbon. Il est soluble dans l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone, mais en petite quantité, et s'en dépose en longues aiguilles déliées; sa solution alcoolique précipite par l'eau, elle ne précipite pas l'azotate d'argent, ce qui a lieu pour le bromure d'acétonitrile; il ne se combine ni aux alcalis ni aux acides.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIII, p. 137. Février 1865.

Action du brome sur le propionitrile. — L'auteur a commencé par préparer la propionamide en partant du propionate de soude obtenu par l'action de la soude sur le cyanure d'éthyle; pour cela il a décomposé le propionate de soude fondu par l'acide sulfurique; l'acide propionique, privé d'eau par le chlorure de calcium et par l'acide phosphorique sirupeux a ensuite été saturé à chaud par l'ammoniaque et distillé; le résidu était formé de propionamide pure. Cette propionamide, traitée par l'acide phosphorique anhydre fournit le propionitrile pur, bouillant entre 97°,6 et 98°,1.

Le brome se combine à la température ordinaire avec le propionitrile, et l'on obtient une combinaison déliquescente; les eaux mères de cette combinaison traitées par l'eau fournissent un liquide oléagineux. L'auteur n'a pas encore poursuivi l'étude de ces combinaisons.

Action du brome sur le benzonitrile. — Lorsqu'on chauffe 2 parties de brome avec 3 parties de benzonitrile, pendant deux jours, à 150°, le mélange se prend en masse et il se forme un léger sublimé jaune; celui-ci, comme le bromure d'acétronitrile, est déliquescent et émet de l'acide bromhydrique; son analyse s'accorde à peu près, avec la formule AzG^7H^5,Br^2. Abandonné à l'air humide puis séché dans le vide, ce composé donne de longues aiguilles très-différentes du bromure primitif. La masse même du contenu du tube, résultant de l'action du brome sur le benzonitrile, purifiée par des lavages à l'éther froid, a pour composition Az,G^7H^5,Br^2. On peut envisager cette combinaison comme du monobromure de benzonitrile; elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther et s'en dépose en petites aiguilles.

Le monobromure de benzonitrile, chauffé avec de la chaux, donne de l'acide carbonique, de l'ammoniaque, du benzonitrile et un sublimé blanc qui a pour composition G^7H^5Az, c'est-à-dire la même que le benzonitrile et que la *cyaphénine* obtenue par M. Cloës en faisant réagir le cyanate de potasse sur le chlorure de benzoïle; les propriétés de ce nouveau composé s'accordent avec celles de la cyaphénine. La chaleur seule à 150° transforme le monobromure de benzonitrile en cyaphénine et en brome; aussi, dans la préparation du monobromure de benzonitrile se forme-t-il toujours une quantité plus ou moins grande de cet isomère du benzonitrile.

L'auteur a essayé, mais vainement, de produire des combinaisons d'iode et de nitriles.

Point d'ébullition de l'acétonitrile et du propionitrile. — L'acétonitrile, obtenu par l'action de l'acide phosphorique anhydre, bout, d'après

MM. Hofmann et Buckton, entre 77 et 78°. MM. Dumas, Malaguti et Le Blanc ont donné le même point d'ébullition pour l'acétonitrile ainsi préparé et pour celui préparé par le méthylsulfate de baryte et le cyanure de potassium; le point d'ébullition de ce dernier a été fixé par M. H. Kopp à 71°5. Cette différence tient à ce que la purification est plus difficile dans ce dernier cas.

La même chose s'observe pour le propionitrile; celui obtenu par la propionamide bout à 97° tandis que celui obtenu par l'éthylsulfate de baryte bout déjà à 82°; cela tient, comme l'a constaté l'auteur, à la présence d'une certaine quantité d'alcool qui en abaisse le point d'ébullition.

Sur un dérivé éthylé de l'hydantoïne et sur la formation de l'acide hydantoïque par le glycocolle, par **M. W. HEINTZ** (1).

Lorsqu'on chauffe des quantités équivalentes d'éthyl-glycocolle et d'urée, le mélange dégage continuellement de l'ammoniaque. En même temps il se dégage des vapeurs provenant du produit de la réaction. Le résidu, traité par l'alcool absolu, s'y dissout en laissant une petite quantité d'uue matière cristalline qu'on n'a pu examiner. La solution alcoolique a été évaporée à siccité, et le résidu a été dissous dans une petite quantité d'eau : la solution aqueuse a déposé par l'évaporation spontanée des cristaux tabulaires assez volumineux qui constituent l'*éthyl-glycolyl-urée* (2), c'est-à-dire le dérivé éthylé de l'hydantoïne qui constitue d'après M. Bæyer la *glycolyl-urée*.

Cette hydantoine éthylée se forme d'après l'équation suivante :

$$\left.\begin{matrix} \mathrm{C^2H^2O(HO)} \\ \mathrm{C^2H^5} \\ \mathrm{H} \end{matrix}\right\} \mathrm{Az} + \left.\begin{matrix} \mathrm{CO} \\ \mathrm{H^2} \\ \mathrm{H^2} \end{matrix}\right\} \mathrm{Az^2} = \left.\begin{matrix} \mathrm{(CO)''} \\ \mathrm{(C^2H^2O)''} \\ \mathrm{(C^2H^5)'H} \end{matrix}\right\} \mathrm{Az^2} + \mathrm{AzH^3} + \mathrm{H^2O}.$$

Éthyl-glycocolle. Urée. Éthyl-glycolyl-nrée.

Elle cristallise en prismes rhomboïdaux droits; les arêtes des angles aigus sont tellement tronquées que les cristaux prennent un aspect tabulaire. La nouvelle urée fond au bain-marie. Lorsqu'on la chauffe pendant longtemps dans un tube, elle se sublime lentement. Elle est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Elle se dissout aussi dans l'éther, quoique plus difficilement. La solution aqueuse est neutre.

Lorsqu'on chauffe le glycocolle avec un léger excès d'urée dans une

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. CXXXIII, p. 65. [Nouv. sér., t. LVII.] Janvier 1865.

(2) L'auteur nomme ce corps éthyle-oxéthylène-urée. Nous conserverons la nomenclature adoptée par M. Bæyer.

cornue à 120°, finalement 125°, le mélange fond en brunissant et en dégageant une petite quantité d'ammoniaque; en même temps il se sublime un peu de carbonate d'ammoniaque. Le résidu est très-peu soluble dans l'alcool absolu, mais s'y délaie en une masse épaisse. La solution alcoolique laisse par l'évaporation une matière sirupeuse acide. Après plusieurs essais infructueux pour faire cristalliser ce corps, on l'a converti en un sel de baryte qui est très-soluble, précipitable par l'alcool de sa solution aqueuse, et qui se présente après la dessiccation sous forme d'une poudre blanche. Ce corps a donné à l'analyse des nombres voisins de ceux qu'exige l'hydantoate de baryte. On sait que M. Bæyer envisage l'acide hydantoïque comme de l'oxacétyl-urée. Dans la réaction du glycocolle sur l'urée, ce corps se forme en vertu de la réaction suivante :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O^2\\H\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}CO\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2 = \left.\begin{matrix}CO\\C^2H^3O^2\\H^3\end{matrix}\right\}Az^2.$$

Glycocolle. Oxacéthyl-urée.

CHIMIE ANIMALE.

Sur les relations de l'albumine et de la caséine, par M. SCHWARTZENBACH (1).

Le platinocyanure de potassium précipite les substances albuminoïdes. Dans les dissolutions alcalines, la précipitation n'a pas lieu, mais s l'on ajoute de l'acide acétique ou si l'on opère tout de suite dans une solution acide, on obtient un précipité blanc volumineux qui se réunit peu à peu en flocons ou en petits caillots faciles à laver. Ces précipités sont solubles dans un excès de platinocyanure et ne sont pas décomposés par l'hydrogène sulfuré; par la dessication ils forment une masse translucide, ressemblant à la gomme adragante, dure et cassante, facile à pulvériser. Le précipité de fibrine brunit par la dessication, même au bain-marie. Soumis à la calcination, ces précipités commencent par brunir, émettant des vapeurs, parmi lesquelles on sent l'acide cyanhydrique, brûlent et finissent par laisser un résidu de noir de platine pur.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIII, p. 185 Février 1865.

Albumine. — Lorsqu'on ajoute du platinocyanure de potassium à du blanc d'œuf étendu du double de son volume d'eau et aiguisé d'acide acétique, on obtient une espèce d'empois d'où se dépose, après quelque temps, la combinaison platinée. Cette combinaison laisse, par la calcination, 5,57 p. $^0/_0$ de platine. Si l'on prend pour le poids moléculaire de l'albumine, le nombre 1612, on trouve, pour le platine, en admettant que la combinaison renferme 2Cy + K, le nombre 5,59.

Caséine. — Le précipité de caséine, obtenu dans les mêmes circonstances, ne se dépose pas en flocons, mais il se réunit en une masse coagulée compacte. Il se décompose plus difficilement par la chaleur et paraît éprouver d'abord une demi-fusion; le résidu, après décomposition complète, consiste en 11,173 à 11,346 de platine pour cent parties de précipité, par conséquent le double de ce que contient le précipité albumineux.

L'auteur a dosé le soufre dans ces précipités; les nombres qu'il donne se rapportent aux substances protéiques elles-mêmes et non à leur combinaisons platiniques. D'après ses analyses, l'albumine renferme 1,85 à 2,2 p. $^0/_0$ de soufre, tandis que la caséine n'en renferme que la moitié, c'est-à-dire 0,9 à 1,1 pour cent. Cette quantité de soufre est beaucoup plus considérable que celle trouvée jusqu'à présent dans les substances protéiques; l'auteur pense que les moyens de purification généralement usités pour ces substances leur ont fait éprouver une perte de soufre. Quoiqu'il en soit, ses expériences démontrent que *la caséine renferme deux fois moins de soufre que l'albumine.*

Si l'on considère les combinaisons platiniques de l'albumine, on voit que *le poids moléculaire de l'albumine est juste le double de celui de la caséine*, et l'on peut admettre que cette dernière provient d'un dédoublement de l'albumine.

Notice sur la nature chimique des matières colorantes de la bile, par M. R. L. MALY (1).

La matière colorante rouge jaunâtre de la bile, appelée cholépyrrhine ou biliphéïne, est extraite de la bile au moyen du chloroforme et se présente à l'état cristallin. L'auteur a préparé cette matière au moyen de la bile d'homme et en a étudié les principales propriétés.

Traitée par une dissolution alcoolique ou aqueuse de potasse, la

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXII, p. 127 [nouv. sér., t. LVI.] Octobre 1864.

cholépyrrbine dégage de l'ammoniaque, la liqueur se colore d'abord en rouge, ensuite en vert jaunâtre. La soude agit de la même manière.

L'eau de baryte n'a pas d'action à froid; à chaud, il se dégage de l'ammoniaque et il se sépare des flocons verts d'un composé qui renferme du baryum. L'eau de chaux se comporte d'une façon analogue.

Pour fixer la nature chimique de la cholépyrrhine, l'auteur l'a traitée par l'acide acétique cristallisable. A froid, il n'y a point de réaction; mais en opérant avec de l'acide acétique et de la cholépyrrhine dissoute dans le chloroforme, à la température de 100°, dans des tubes scellés, pendant 8 à 12 heures, il se produit un changement de couleur. La dissolution, qui primitivement est orangée, prend une belle coloration d'un vert foncé. Ce changement de couleur est dû à la transformation de la cholépyrrhine en biliverdine qui reste dissoute dans le chloroforme. En versant le contenu d'un pareil tube dans l'eau, la couche de chloroforme coloré en vert foncé tombe au fond, tandis que l'eau dissout l'acide acétique. Le chloroforme est lavé avec de l'eau, tant que celle-ci reste acide; les eaux de lavage sont réunies et évaporées au bain-marie; il reste une masse solide qui renferme de l'acétate d'ammoniaque; une partie de l'azote contenu dans la cholépyrrhine a donc été enlevée à l'état d'ammoniaque par l'acide acétique. La dissolution dans le chloroforme, évaporée à siccité, laisse un résidu foncé d'un vert noirâtre, formé de biliverdine pure.

D'autres acides, tels que les acides chlorhydrique et tartrique, déterminent également la formation de biliverdine; toutefois la réaction, dans ce cas, n'est pas aussi complète et la biliverdine ainsi obtenue n'est pas tout à fait pure.

Ces décompositions font voir que la cholépyrrhine est une amide qu'on peut appeler *biliverdinamide.*

La biliverdine se dissout dans l'alcool, en donnant une liqueur d'une belle couleur verte, qui jouit des propriétés suivantes : l'eau y détermine un précipité de biliverdine; l'acide azotique produit la même coloration que l'acide tannique. La potasse aqueuse ne la trouble pas, mais la colore en vert clair qui passe au jaune. L'ammoniaque forme avec la biliverdine un composé soluble dans l'eau.

Lorsqu'on ajoute du carbonate de soude à la dissolution alcoolique bouillante et qu'on chasse l'alcool par évaporation, on obtient un résidu soluble dans l'eau avec une belle couleur verte. Il résulte de là que la présence de l'acide taurocholique n'est pas indispensable pour tenir la biliverdine en dissolution dans la bile aqueuse, ainsi qu'on l'avait pensé jusqu'à présent.

Les combinaisons de la biliverdine avec les terres alcalines sont des précipités d'un vert foncé insolubles dans l'eau. Ils se forment, comme on l'a vu plus haut, lorsqu'on traite la cholépyrrhine par la baryte et la chaux caustiques.

L'acétate de plomb donne un précipité vert et la dissolution est entièrement décolorée. L'azotate d'argent détermine une coloration brun foncé.

Pour transformer la biliverdine en cholépyrrhine on fait passer un courant de gaz ammoniac desséché dans la biliverdine dissoute dans le chloroforme, et on maintient la température entre 120 et 130° centigrades. Le chloroforme se volatilise; il reste une masse d'un jaune brun qu'on dissout dans l'ammoniaque; on agite avec du chloroforme et on sursature avec de l'acide acétique. Le chloroforme dissout la cholépyrrhine formée. Après avoir chassé le chloroforme par l'évaporation, on traite par l'alcool, qui enlève des traces de biliverdine formée par l'action de l'acide acétique, et il reste de la cholépyrrhine pure qui, redissoute dans le chloroforme, puis évaporée, apparaît sous la forme des cristaux décrits plus haut.

Sur la nutrition de la levûre, par M. LEUCHS (1).

La levûre exige, pour exercer son action, une certaine température, l'accès de l'air et la présence de l'eau. L'auteur s'est occupé des deux dernières circonstances ainsi que des substances qui sont propres au développement de la levûre.

Suivant l'auteur, la présence de l'air est de toute nécessité pour le développement aussi bien que pour la production de la levûre.

Quant à l'influence de l'eau dans les fermentations, il faut que les liqueurs ne soient ni trop concentrées ni trop étendues. Ainsi 12 à 15 parties de sucre pour 100 parties d'eau sont les meilleures conditions pour que la levûre se développe bien.

L'auteur étudie ensuite l'influence des principes azotés et non azotés sur le développement de la levûre.

Parmi les principes azotés, la gélatine, le blanc d'œuf, le gluten sont impropres à ce développement, tandis que le levain, l'orge germée, et surtout les sels ammoniacaux, lui sont favorables.

Parmi les substances non azotées, le sucre de canne est impropre, tandis que la glucose, surtout mélangée à de l'empois d'amidon, est

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIII, p. 399 (1864). N° 21.

particulièrement favorable à ce développement; la dextrine et l'empois d'amidon sont moins favorables.

La levûre, développée aux dépens de l'orge germée, est impure et toujours mélangée de matières glutineuses ou de débris de cellules, tandis que la levûre développée sous l'influence des sels ammoniacaux est beaucoup plus exempte de principes étrangers; elle est plus claire et plus légère; elle est probablement moins susceptible de décomposition et, par conséquent, d'une conservation plus facile. Enfin, cette levûre, soumise à l'analyse élémentaire, renferme moins d'azote que l'autre, et sa décomposition se rapproche davantage par là de la composition des plantes.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Sur la combustion lente des lignites, par M. VARRENTRAP (1).

L'auteur a reconnu que les lignites entassés à l'air perdent de leur pouvoir calorifique; en effet, en faisant passer un courant d'air sec et privé d'acide carbonique sur du lignite, cet air sort en contenant une proportion sensible de gaz carbonique, qui augmente constamment avec la température, à tel point qu'il suffirait d'une température de 150° pour brûler en trois mois tout le carbone contenu dans le lignite, en supposant que celui-ci en renferme une proportion de 64 p. $^0/_0$.

Présence du nickel dans le plomb, par M. BACKER (2).

L'auteur a reconnu que le plomb de provenance anglaise contient généralement du nickel (que l'on a pu prendre pour du cuivre); ce plomb fournit alors un minium qui donne au verre une teinte bleuâtre.

Le métal étranger se concentre par le *patinssonage* et se réunit dans l'*eau-mère* du plomb argentifère; ainsi un plomb dont la proportion de nickel variait de 0,0023 à 0,0057 p. $^0/_0$, a été traité par l'opération du patinssonage, laquelle a donné lieu à 9 parties de plomb cristallisé

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. I, 4e sér., p. 376. — *Polyt. Journ.*, t. CLXXV, p. 157.

(2) *Journal de Pharmacie et de Chimie* 4e sér., t. I, p. 475. — *Polyt. Journ.*, t. CLXXV, p. 37.

contre 1 partie de plomb argentifère; la proportion de nickel s'élevait dans ce dernier au double de ce qu'elle était dans le plomb primitif.

Cémentation du fer par la fonte chauffée au-dessous de son point de fusion par M. CAILLETET (1).

L'auteur a chauffé des lames de fer au contact d'une fonte grise réduite en grenailles.

L'expérience a été faite dans un vase de fonte fermé par un obturateur à vis. La fonte était à l'état de tournures grossières et débarrassée avec soin de toute matière grasse et de la poussière graphiteuse qui pouvait s'y trouver mélangée. L'appareil ainsi disposé a été chauffé, pendant 20 heures environ, à une température inférieure à celle de la fusion de l'or. Les barreaux étaient alors entièrement cémentés et l'acier présentait après le forgeage un grain magnifique.

Des lames de fer placées dans l'appareil, hors du contact de la fonte, n'étaient pas cémentées. On ne pouvait donc attribuer l'aciération à l'action des gaz du foyer qui auraient traversé les parois du vase métallique. Le fer augmente en moyenne de 0,480 p. $^0/_0$ de son poids.

Des lames de fer doux ont été polies et gravées. On a chauffé alors dans la fonte une moitié de ces lames en conservant l'autre partie comme terme de comparaison. Après l'opération, le fer cémenté n'avait rien perdu de sa forme ni de son éclat, et sa surface ne présentait pas une seule soufflure, ainsi qu'on l'observe sur le fer cémenté par le charbon.

Fabrication du sucre, par M. Alvaro REYNOSO (2).

M. Alvaro Reynoso propose d'employer comme agent déféquant le phosphate acide d'alumine, qu'on verserait dans le liquide sucré avant d'y introduire la chaux. Ce sel a déjà été proposé et employé; il agit comme le phosphate de chaux. Sans doute l'auteur, s'il a réussi comme il le dit, a obtenu une épuration comparable à celle que donnent les sels de plomb; il a opéré dans des conditions autres que celles dans lesquelles on s'est placé jusqu'ici, et que je n'apprécie pas. Le même inventeur a recours au froid pour la concentration des liquides sucrés, obtenue jusqu'ici par l'action de la chaleur. Il n'est pas douteux qu'on n'obtienne ainsi une concentration des jus, mais l'expé-

(1) *Comptes rendus*, t. LX, p. 564.

(2) *Comptes rendus*, t. LX, p. 1292.

rience seule, pratiquée sur une grande échelle, pourra dire si ce procédé est *industriel*. En tous cas, ce sera surtout en Russie comme en Pologne, en Allemagne, comme le fait remarquer M. Dumas, que cette application du froid devra être tentée.

M. Reynoso signale dans sa note un fait qui serait très-digne d'intérêt. Suivant ce chimiste, le phosphate d'alumine, en présence de la chaux, donnerait du phosphate de chaux et de l'*alumine* libre. Je n'aurais pas cru à cette réaction, surtout après l'essai infructeux que j'ai fait en employant le phosphate d'alumine dans le but de saturer les jus alcalins après la défécation. Bw.

Sur l'emploi du bi-phosphate d'alumine dans la fabrication du sucre, par M. L. KESSLER-DESVIGNES (1).

L'auteur réclame sur M. Alvaro Reynoso l'antériorité de l'emploi du phosphate acide d'alumine pour la défécation des jus sucrés; de plus, il ajoute que le bi-phosphate d'alumine n'agit point comme l'acétate de plomb, ainsi que le dit M. Reynoso, puisque les jus déféqués le mieux possible précipitent encore abondamment par le sel de plomb.

Vernis sous-marin, par M. GUIBERT (2).

M. Guibert compose le vernis dont voici la recette :

Résine	2 kilog.
Galipot	2 —
Essence de térébenthine	40 —

Faire fondre ; ajouter :

Sulfure de cuivre	18 kilog.
Régule d'antimoine	2 —

ces deux dernières substances en poudre impalpable et entièrement mélangées.

Ce vernis, appliqué sur le bois, aurait la propriété de le garantir de la piqûre des vers ; appliqué sur la coque d'un navire, il empêcherait l'adhérence des coquillages et des végétations; il préserverait aussi le fer contre l'oxydation. De nombreuses attestations données principalement par des capitaines de vaisseaux sembleraient confirmer les qualités inattendues de ce vernis et amèneraient, en ce qui touche le

(1) *Comptes rendus*, t. LX, p. 1358.

(2) Brochure présentée à la Société d'encouragement pour l'industrie nationale.

doublage en cuivre, à modifier l'explication que l'on a donnée de l'effet de ce métal pour empêcher l'adhérance des coquillages à la coque des navires. Bw.

CHIMIE PHOTOGRAPHIQUE.

Nouveau papier très-rapide pour agrandissements, par M. van MONCKHOWEN (1).

Au coton azotique l'auteur substitue le sucre azotique, qu'il prépare en plaçant une partie de sucre pulvérisé dans un mélange d'une partie d'acide sulfurique et une d'acide azotique monohydraté. Au bout de cinq minutes, il retire la masse et la lave sous un filet d'eau froide, puis il la dissout dans l'alcool et la précipite par l'eau. Le produit ainsi obtenu est une substance blanche, gluante, le sucre nitré.

Cette préparation est peu pratique, mais M. Van Monckhoven annonce qu'il a découvert un procédé plus simple.

Sucre nitré (nitro glucose)	20 grammes.
Alcool	1,000 —

Cette solution, placée dans un flacon bouché à l'émeri, est mise dans une étuve de raffinerie de sucre, et laissée huit ou dix jours dans la température de l'étuve, qui est environ de 43°.

La préparation de ce nouveau collodion est alors complète, on le verse dans une cuvette en porcelaine et on y passe une à une les feuilles de papier. La nature du papier ne paraît pas avoir d'influence sur le résultat.

Le papier suspendu est sec en quelques minutes; l'auteur l'immerge alors pendant deux heures dans une solution de sel à 10 p. $^0/_0$, puis il le suspend de nouveau pour sécher.

Pour sensibiliser le papier, on le passe dans une solution de nitrate d'argent à 5 p. $^0/_0$. Une fois sec, il se conserve pendant plusieurs mois, prêt à être employé. Ce papier est très-sensible au soleil, une minute suffit pour faire un agrandissement, et dix secondes pour obtenir une image sous un cliché ordinaire. Sous l'influence de la lumière, le papier se colore en violet clair.

(1) Lu par l'auteur dans la séance de la Société française de photographie du 2 juin 1865.

Quand on a un grand nombre d'épreuves, on les immerge toutes ensemble dans le bain suivant :

Acide gallique	1 gramme.
Eau	1,000 —
Acide acétique cristallisable	20 centig.

Les épreuves prennent dans ce bain une couleur magnifique, dit M. Van Monckhoven. Après le développement, les papiers sont virés et fixés. On se sert pour ces deux opérations de bains ordinaires. Les épreuves riches sont enduites de gomme, d'encaustique ou de vernis.

L'auteur déclare avoir, avec ce procédé, obtenu en deux minutes une double feuille, et une triple en une minute, en se servant de son grand appareil d'agrandissement.

Le bain d'argent n'étant qu'à 5 p. $^0/_0$, il y a, dit-il, économie considérable.

La rapidité est beaucoup plus grande, et tel opérateur qui, en hiver, pouvait à peine tirer d'un cliché une ou deux épreuves par le procédé ordinaire, en obtiendra plus de trois cents par ce procédé.

M. van Monckhoven, après avoir donné lecture de la note que nous venons de résumer, a présenté à la Société de forts belles épreuves obtenues par son procédé. Th.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Les composés nitreux ne sont pas la cause des altérations que l'air atmosphérique fait subir aux papiers de tournesol mi-iodurés, considérés comme réactifs de l'ozone, par M. Aug. HOUZEAU.

Les conséquences qu'on a tirées de certaines observations incomplètes sur la manière de se comporter des composés nitreux à l'égard de l'iodure de potassium, et qui ont amené à admettre gratuitement dans l'atmosphère l'existence de ces composés, m'a décidé à faire entrer l'examen de cette nouvelle question dans le programme que je m'étais tracé pour compléter mes études sur l'air atmosphérique. C'est le résultat de ce travail que j'ai l'honneur de présenter aujourd'hui à la Société.

I

Absence de preuves relatives à la production d'un azotite alcalin dans la réaction des composés nitreux sur l'iodure de potassium.

On n'ignore pas, depuis les travaux de M. Chevreul, de M. Peligot et d'autres chimistes, que le point saillant de l'histoire de l'hypoazotide AzO^4 est sa facile transformation d'une part en acide azotique et en bioxyde d'azote, au contact de l'eau :

$$3AzO^4 + n\,Aq = 2AzO^5 + AzO^2 + n\,Aq.$$

et d'autre part sa conversion en acide azotique et en acide azoteux au contact d'une base

$$2AzO^4 + 2MO = MO,AzO^5 + MO,AzO^3,$$

c'est-à-dire que cet hypoazotide simule au contact des bases une combinaison instable d'acide azotique et d'acide azoteux anhydres

$$AzO^5 + AzO^3 = 2AzO^4.$$

En conséquence, l'iodure de potassium n'étant pas une base et pouvant résister, même à chaud, comme je l'ai fait voir, à l'action énergique des acides sulfurique et azotique étendus d'eau, il n'est pas im-

possible qu'en présence de la dissolution de ce sel haloïde, l'hypoazotide dilué dans l'air se comporte autrement qu'il ne le fait au contact de l'eau, en engendrant simplement de l'acide azotique et du bioxyde d'azote.

On se rendrait difficilement compte, dans ces conditions, de la production d'un azotite alcalin et de ce fait que la liqueur conserve son alcalinité en présence d'un excès d'acide que l'iodure ne peut saturer.

Il faut donc que l'alcalinité signalée ait une autre origine. Il pourrait bien arriver qu'elle fût due à l'ozone formée pendant les oxydations successives du bioxyde d'azote mêlé d'air, ainsi qu'il s'en produit, on le sait, lorsque le phosphore s'oxyde dans des conditions analogues.

Ainsi, la présence de l'hypoazotide dans l'air atmosphérique et l'explication de sa manière d'agir sur l'iodure de potassium, sont trop problématiques pour que la critique sensée puisse s'en faire une arme sérieuse contre les observations ozonométriques.

Je vais prouver maintenant que cette hypothèse est en contradiction formelle avec les faits constatés directement sur l'atmosphère.

II

Contradiction entre l'hypothèse de l'existence des composés nitreux dans l'air et les observations météorologiques.

Si l'hypoazotide était la cause de la coloration bleue que prennent à l'air les papiers de tournesol vineux mi-iodurés, on devrait constater surtout cette altération des réactifs dans les localités où l'acidité dans l'air est la moins équivoque. Or, c'est précisément le contraire qu'on observe. A Paris, où la présence d'un acide aérien est si manifeste et presque normale (rue du Temple, troisième étage; rue Saint-Martin, au Conservatoire des arts et métiers), mes papiers ne bleuissent jamais ou presque jamais, tandis qu'à la campagne (Montmorency, Laqueux-en-Brie près Paris, Juziers près Meulan, Nanteau près Fontainebleau, hameau des Cottes près Rouen, Ecorchebœuf près Dieppe), où l'air présente si rarement une semblable réaction acide, la coloration intense de ces papiers est très-fréquente. Donc l'acide aérien ne simule pas les vrais caractères de l'ozone, comme j'ai déjà eu l'occasion de le faire remarquer.

Les observations météorologiques directes contredisant ainsi de la manière la plus absolue ce qui avait été annoncé trop légèrement sur le rôle des composés nitreux, je vais compléter maintenant ma démonstration par de nouveaux arguments tirés de l'analyse chimique.

III

Nouvelle contradiction entre les propriétés actives de l'air de la campagne et l'absence des composés nitreux.

Si les composés nitreux étaient réellement la cause des altérations que les papiers iodurés subissent lors de leur exposition à l'air de la campagne, il devrait être possible de retrouver ces composés dans les réactifs altérés. Or l'expérience prouve encore qu'il n'en est pas ainsi. En effet, dans l'hypothèse de l'existence des acides nitreux dans l'air, j'ai pensé à faciliter leur absorption, en exposant dans l'atmosphère, à l'abri du soleil et de la pluie, de grandes surfaces de calicot imprégnées de bicarbonate de soude, l'activité chimique de cette atmosphère m'étant d'ailleurs indiquée par des papiers de tournesol mi-iodurés à sensibilité différente. Au contact de ces surfaces absorbantes, les composés nitreux devraient être fixés sous forme d'azotate et d'azotite ; car d'après la formule précédente

$$2AzO^4 = AzO^5 + AzO^3,$$

2 équivalents d'hypoazotide = 92 produisent au contact des bases, 54 d'acide azotique et 88 d'acide azoteux.

M. Boussingault ayant fait connaître une méthode fort exacte de dosage de l'acide azotique (1), et dont la sensibilité est telle qu'elle permet d'apprécier aisément des dixièmes et même des centièmes de milligramme de cet acide, j'ai songé à appliquer ce procédé à la solution du problème en litige. Evidemment, sans se préoccuper du dosage rigoureux des azotites, il était possible, et non moins rationnel, de surprendre l'intervention de l'hypoazotide par le dosage de l'acide azotique, l'un des produits les mieux connus de sa transformation et celui qui se forme en plus grande quantité comme on vient de le voir.

Mais auparavant il était nécessaire de s'assurer du degré de précision que pouvait atteindre la méthode de M. Boussingault appliquée à ce cas spécial. A cet effet j'ai réparti, à l'état d'azotate de potasse, $0^{millig},534$ d'acide azotique sur un mouchoir alcalinisé mesurant 38 décimètres carrés de surface et j'ai cherché à les retrouver par la méthode décrite dans le mémoire.

(1) Boussingault : *Mémoire sur le dosage de l'acide nitrique en présence des matières organiques*, *Agronomie, Chimie agricole et physiologique*, t. II.

Voici les résultats obtenus :

Acide azotique mis dans le mouchoir	0milllig,534	(décolor. 2c.c,2 indigo.)
Acide azotique retrouvé	0millig,504	— 2c.c,07 —
Différence	0millig,030	

Ainsi, lorsqu'il existe dans les mouchoirs alcalinisés de très-petites quantités d'acide azotique, la méthode du savant professeur du Conservatoire des arts et métiers permet de les retrouver.

Application de la méthode de M. Boussingault à l'examen des mouchoirs exposés à l'air de la campagne. — Le 14 janvier 1865, à 1 heure de l'après midi, sous un hangar ouvert à tous les vents et placé au milieu d'une prairie, dans la campagne de Rouen, on expose pendant 24 heures un mouchoir alcalinisé mesurant 38 décimètres carrés de surface. Le vent d'ouest souffle violemment, et pendant la nuit il survient un orage avec pluie, tonnerre et éclairs. Déjà, dans la nuit du 12, il y avait eu chute de grêle et le tonnerre s'était fait entendre dans la nuit du 12 au 13.

Pendant la durée de l'expérience on constate en outre :

Température { maxima + 9°
minima + 2°

Baromètre à 0° = 0m,736
Etat hygrométrique = 0,93

Les papiers mi-iodurés *sensibles* et *peu sensibles*, bleuissent fortement.

Voici quels ont été les résultats de l'analyse du mouchoir :

Acide azotique trouvé dans le mouchoir exposé à l'air actif	0millig,015	(décolor. 0c.c,06 indigo titré.)
A déduire, acide azotique préexistant dans le mouchoir témoin non exposé	0millig,011	(décolorant 0c.c,04 indigo.)
Différence comprise dans la limite d'erreur	0millig,004	

Ainsi, absence de composés nitreux dans le mouchoir exposé durant 24 heures dans une atmosphère agitée et colorant en *bleu intense* des papiers de tournesol vineux mi-iodurés *sensibles* et *peu sensibles* (1).

Même résultat négatif avec des mouchoirs exposés à l'air très-actif d'Écorchebœuf, situé à 3 ou 4 lieues de Dieppe, que le propriétaire,

(1) On remarquera d'ailleurs que la présence des composés nitreux dans les mouchoirs exposés à l'air de la campagne, lors même qu'elle eût été prouvée, n'aurait cependant pas démontré davantage le rôle qu'on leur attribue sur les réactifs de l'ozone, car ils auraient très-bien pu être apportés à l'état d'azotates ou d'azotites.

M. Jules Reiset, avait eu l'extrême obligeance de mettre à ma disposition.

J'ai appliqué la méthode de M. Boussingault à l'examen de mouchoirs *exposés à l'air nitreux artificiel*, pour conserver à l'expérience précédente toute sa valeur, et montrer une fois de plus que les résultats négatifs ne pouvaient être dus à l'insuffisance de la méthode suivie pour retrouver les composés nitreux. Il pouvait être encore utile de soumettre cette méthode à un nouveau contrôle, celui de la synthèse. A cet effet, on a constitué, dans une chambre en cristal, une atmosphère nitreuse artificielle composée d'air ordinaire additionné de 0,00005 de son volume d'hypoazotide, et dans cette atmosphère on a exposé pendant 24 heures, comme en opérant sur l'air de la campagne, un mouchoir alcalinisé et deux papiers mi-iodurés de sensibilité fort différente. Après l'expérience on a constaté que des deux papiers réactifs employés le *papier sensible seul* avait fortement bleui dans sa partie iodurée; l'autre n'avait subi *aucune altération*, ce qui montre que le principe actif était en trop petite quantité pour l'impressionner. Cependant on a retrouvé dans les eaux de lavage du mouchoir une proportion très-notable d'azotate, c'est-à-dire $2^{millig},595$ contenant $1^{millig},486$ d'acide azotique (capable de décolorer $6^{c.c},12$ de l'indigo titré). Il est donc possible, par la méthode suivie, de constater, sur un mouchoir exposé dans un air rendu nitreux artificiellement, de petites quantités de composés nitreux, *alors même qu'il n'y en a pas dans cet air une dose suffisante pour bleuir le papier de tournesol vineux mi-ioduré peu sensible.* Par conséquent, si l'on n'en trouve pas dans les mouchoirs exposés à l'air actif de la campagne, c'est qu'ils n'en contiennent pas.

Donc : *Les composés nitreux ne sont pas la cause des altérations que l'air atmosphérique fait subir aux réactifs de l'ozone.*

Recherches sur le thallium, par **M. Ed. WILLM** [Suite] (1).

Protoxyde de thallium. — L'auteur décrit un hydrate de protoxyde de thallium obtenu accidentellement et qui a pour composition :

$$TlO,3HO = \left.\begin{matrix}Tl\\H\end{matrix}\right\}O^2, \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2.$$

(1) Nous extrayons du mémoire de M. Willm les faits suivants communiqués en séance, mais qui n'ont point encore été publiés dans le *Bulletin de la Société chimique*. Le mémoire complet a paru dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. v, p. 5. Mai 1865. — *Voir* pour les premières parties, *Répertoire de Chimie pure*, t. v, p. 352 et 354 (1863), et *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. II, p. 89 (1864),

Il se présente en cristaux volumineux appartenant au système du prisme rhomboïdal droit.

Peroxyde de thallium. — Aux faits déjà connus concernant cet oxyde, l'auteur ajoute les caractères suivants : L'acide oxalique ajouté à du peroxyde de thallium ne le réduit pas immédiatement; il se forme d'abord un corps blanc fort peu soluble qui est un oxalate de peroxyde; en continuant à chauffer, ce sel se décompose avec dégagement d'acide carbonique. L'acide tartrique réduit aussi le peroxyde de thallium; il se dégage de l'acide carbonique et la liqueur claire renferme du tartrate et du formiate de protoxyde de thallium. D'après l'auteur, le peroxyde de thallium précipité, mis en contact avec de l'eau oxygénée, n'est pas immédiatement décomposé; mais dès qu'on ajoute au mélange de l'acide chlorhydrique, le perchlorure de thallium formé se réduit et il se dégage des torrents d'oxygène.

Comme il était facile de le prévoir, l'acide arsénieux réduit le peroxyde de thallium en donnant de l'arséniate de protoxyde.

SELS DE PROTOXYDE DE THALLIUM. — *Alun de thallium et de fer.* — Ce sel, qui a déjà été signalé par l'auteur (1), cristallise avec une grande facilité; les cristaux sont de couleur améthyste, s'effleurissent très-vite en se recouvrant alors d'une couche d'un jaune d'ocre.

Sels doubles de la série magnésienne. — Ces sels, dont l'existence a été mentionnée, pour prendre date, à la même époque que pour le sel précédent, cristallisent avec facilité par l'évaporation lente de leur solution; lorsqu'on veut les soumettre à une nouvelle cristallisation, ils se décomposent en donnant des sulfates simples. Ces sels, pour l'étude desquels nous renvoyons le lecteur au mémoire orignal, ont pour composition :

$$S^2TlMO^8 + 6HO,$$

M étant l'un des métaux isomorphes de la série magnésienne. Les sels décrits par l'auteur sont ceux de magnésium, de zinc, de cuivre, de nickel et de fer. Ils ont été aussi étudiés par M. Werther (2).

Chromates de thallium. — L'auteur décrit, outre le chromate neutre, un bichromate et un trichromate de thallium. Ces sels, qui s'obtiennent par la dissolution du chromate neutre dans l'acide sulfurique étendu et chaud, se présentent en cristaux microscopiques rouges. Ils sont anhydres.

Oxalates de thallium. — L'oxalate acide de thallium est plus soluble

(1) *Voy.* Procès-verbal de la Société chimique de Paris du 11 mars 1864.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. III, p. 59 (1865).

que l'oxalate neutre. En effet, si à une solution d'oxalate acide on ajoute du protoxyde de thallium, il se forme un précipité cristallin blanc qui se redissout par une addition d'acide oxalique; c'est l'inverse de ce qui a lieu pour les autres alcalis. La propriété la plus remarquable de l'oxalate neutre de thallium, c'est de donner du thallium métallique par la calcination. Cette réaction peut servir très-avantageusement à la préparation du thallium métallique pur.

L'oxalate acide de thallium, comme le bioxalate de potasse, dissout les oxalates de différents métaux pour former des sels doubles. On obtient ainsi l'*oxalate de cuivre et de thallium* $C^4TlCuO^8 + 2 Aq$. Ce sel se décompose lorsqu'on veut le soumettre à une nouvelle cristallisation. Il se présente en aiguilles fines et aplaties.

Arséniates de thallium. — Lorsqu'on fait bouillir le peroxyde de thallium avec de l'acide arsénieux, la réduction est rapide; par le refroidissement de la solution filtrée, on obtient de longues aiguilles dures et brillantes qui ne perdent pas d'eau à 150°. Leur composition est exprimée par la formule :

$$AsTlH^2O^8.$$

Lorsqu'on traite la solution de ce sel par de l'ammoniaque, elle se prend en un magma blanc cristallin; celui-ci, filtré et lavé, constitue une masse feutrée blanche, soyeuse et légère, dont la composition se rapproche beaucoup de celle de l'arséniate trithallique

$$AsTl^3O^8.$$

Sels de peroxyde de thallium. — M. Lamy a, le premier, signalé la propriété que possède le peroxyde de thallium de former des sels. La purification de ces sels est assez difficile et ils sont le plus souvent mélangés de sels de protoxyde, à cause de leur facile altération. Pour les obtenir purs, il faut opérer sur du peroxyde récemment précipité et qui n'a point subi de dessiccation; il faut, en outre, les faire cristalliser par évaporation spontanée, et pour cela éviter la présence d'un trop grand excès d'acide. L'eau décompose tous ces sels, à moins qu'il n'y ait de l'acide libre en excès.

Sulfate de peroxyde. — Ce sel ne peut être obtenu que très-difficilement exempt de protoxyde, par dissolution directe. Il serait peut-être possible d'obtenir des combinaisons définies renfermant à la fois du protoxyde et du peroxyde (1).

(1) Depuis la publication de son mémoire, l'auteur a obtenu ce sulfate netto-

On obtient le sulfate thallique en faisant bouillir du sulfate thalleux avec du bioxyde de plomb ou de baryum; ces bioxydes sont réduits et donnent un sulfate insoluble, et si l'action a été poussée assez loin, il ne reste plus de protoxyde de thallium en dissolution. Par l'évaporation de la liqueur claire, on obtient un dépôt cristallin qui présente la composition du sulfate thallique normal

$$3S^2O^6,2TlO^3 = \left.\begin{matrix}3(S^2O^4)''\\2(Tl)'''\end{matrix}\right\}O^{12}.$$

Azotate de peroxyde de thallium. — Ce sel est très-soluble dans l'acide azotique étendu; aussi ses cristaux sont-ils très-déliquescents; ils se forment facilement et peuvent devenir très-volumineux. L'eau décompose ce sel en mettant l'oxyde en liberté; une chaleur de 100° le décompose aussi en lui faisant perdre de l'acide et en le réduisant partiellement. Pour faire l'analyse de ces cristaux, l'auteur les a lavés avec fort peu d'eau et desséchés dans le vide au-dessus de la chaux. Leur composition est exprimée par la formule :

$$3AzO^5,TlO^3 + 8HO = \left.\begin{matrix}(AzO^4)^3\\Tl'''\end{matrix}\right\}O^6 + 4H^2O^2.$$

Phosphates de peroxyde de thallium. — Lorsqu'on ajoute de l'acide phosphorique à une solution sirupeuse d'azotate thallique, on n'obtient pas de précipité; mais en étendant d'eau, la liqueur se prend en masse par suite de la formation d'un précipité volumineux blanc et gélatineux, d'une apparence cristalline. Ce sel est insoluble dans l'eau, soluble dans les acides. Ce précipité renferme :

$$PhO^5,TlO^3 = Ph(Tl)'''O^8.$$

Il paraît renfermer 4 équivalents d'eau. L'ammoniaque ajoutée à la solution chlorhydrique en précipite un phosphate basique vert complétement insoluble dans l'eau et renfermant :

$$PhO^5,2TlO^3 + 5Aq.$$

Arséniates de peroxyde de thallium. — On obtient le sel neutre

$$As(Tl)'''O^8 + 2H^2O^2$$

comme le phosphate correspondant; l'action de l'ammoniaque est à peu près semblable.

ment cristallisé et tout à fait exempt de protoxyde; son analyse, faite par les liqueurs titrées et par les pesées, conduit très-exactement à la formule :

$$S^2O^6,TlO^3 + 7HO.$$

M. Ad. Strecker a récemment obtenu le sulfate normal.

Acétate de peroxyde de thallium. — Le peroxyde de thallium se dissout à l'ébullition dans l'acide acétique moyennement concentré, sans qu'il y ait dégagement de gaz oxygène ou d'acide carbonique; le liquide clair, abandonné à l'évaporation spontanée, dépose des cristaux volumineux, incolores, se présentant sous la forme de larges tables appartenant au système du prisme rhomboïdal droit. Ces cristaux se colorent facilement en brun par suite d'une perte d'acide; une température de 100° les décompose presque complétement. Ce sel, comme les autres sels solubles de peroxyde de thallium, se décompose par l'eau en acide et en peroxyde. Sa composition, déduite de différentes analyses, est exprimée par la formule :

$$(C^4H^3O^3)^3TlO^3 + 3HO = \left.\begin{matrix}3C^4H^3O^2\\ Tl'''\end{matrix}\right\}O^6 + 3HO.$$

Oxalate de peroxyde de thallium.— Ce sel s'obtient, soit en traitant le peroxyde de thallium, en suspension dans l'eau, par l'acide oxalique, soit en précipitant l'azotate ou tout autre sel thallique soluble par l'acide oxalique. Il constitue une poudre blanche insoluble dans l'eau, même bouillante. Ce sel est difficile à obtenir exempt de protoxyde, à cause de l'action réductrice de l'acide oxalique. Une ébullition prolongée le transforme en oxalate de protoxyde; la même réduction a lieu à sec à 100°. La composition de l'oxalate thallique, abstraction faite de la présence presque constante de protoxyde, est exprimée par la formule :

$$(C^4O^8)^3Tl^2 = \left.\begin{matrix}3(C^4O^4)''\\ 2(Tl)'''\end{matrix}\right\}O^{12}.$$

Fluorures de thallium. — Outre le protofluorure TlFl qui cristallise en petites tables hexagonales, il existe un perfluorure. Ce composé s'obtient en traitant directement par l'acide fluorhydrique le peroxyde de thallium récemment précipité. Celui-ci se transforme peu à peu en un précipité vert-olive foncé insoluble dans l'eau bouillante et dans l'acide chlorhydrique à froid. Le même composé prend naissance lorsqu'on ajoute de l'acide fluorhydrique à une solution d'azotate thallique. Lorsqu'on chauffe le perfluorure vert, il devient d'abord brun, puis fond en une masse orangée devenant blanche par le refroidissement; une plus forte chaleur le volatilise en partie.

Le dosage du thallium peut se faire à l'état d'iodure, de chlorure, de chloroplatinate, de peroxyde et de chromate et aussi par la méthode volumétrique à l'aide du permanganate de potasse (1). Le do-

(1) Voyez *Bulletin de la Société chimique*, t. v, p. 352 (1863).

sage à l'état d'iodure exige l'emploi de filtres tarés; la précipitation doit être faite à froid et le lavage à l'eau distillée, additionnée d'abord d'un peu d'iodure de potassium, puis pure, jusqu'à ce qu'il se produise un léger nuage jaune à la surface des eaux de lavage; ce nuage est dû à ce qu'une petite quantité d'iodure de thallium dissous dans l'eau se reprécipite au contact de la liqueur filtrée renfermant de l'iodure de potassium.

En terminant l'auteur exprime l'opinion que le thallium doit être rangé à côté du potassium, surtout en raison de son atomicité (dans les composés thalleux) et de son isomorphisme avec les sels alcalins.

Sur les produits de réduction de l'isatine, par M. P. SCHÜTZENBERGER.

L'isatine se forme par l'oxydation de l'indigotine, sous l'influence de l'acide azotique, de l'acide chromique, du chlore, etc. Elle ne diffère de l'indigotine que par 1 atome d'oxygène en plus. L'équation suivante représente sa formation :

$$\underset{\text{Indigotine.}}{C^8H^5AzO} + O = \underset{\text{Isatine.}}{C^8H^5AzO^2} \quad (1).$$

L'hydrogène naissant obtenu par l'acide chlorhydrique et le zinc, et, en général, les réducteurs peu énergiques agissent sur l'isatine; 1 atome d'hydrogène est fixé et il y a formation d'un corps blanc, très-peu soluble dans l'eau chaude, l'*isathyde*

$$2(C^8H^6Az^7O^2)$$

qui est à l'isatine ce que l'indigo blanc est à l'indigotine.

J'ai pensé qu'en utilisant l'action plus énergique d'une solution d'acide iodhydrique à des températures supérieures à 100°, action qui a donné de si beaux résultats entre les mains de MM. Berthelot, Dessaignes, de Luynes, etc., on arriverait à de nouveaux produits.

Mon premier espoir était de reproduire l'indigotine bleue. Cette idée ne s'est pas vérifiée par l'expérience, mais je n'en ai pas moins obtenu des corps nouveaux et intéressants, dont l'étude fait l'objet de cette note.

L'isatine dont je me suis servi pour mes recherches était parfaitement pure et avait été préparée par la méthode de Laurent, modifiée par M. A. W. Hofmann. Dans ce procédé, la résine qui accompagne toujours en abondance l'isatine brute est facilement séparée en dissolvant

(1) $C = 12$; $O = 16$; $H = 1$.

la masse dans une lessive de soude caustique à 10° B. En saturant incomplétement par l'acide chlorhydrique, la résine se précipite et le liquide filtré, acidulé davantage, laisse déposer l'isatine en beaux cristaux d'un rouge orangé. Cette opération répétée deux fois suffit pour fournir un produit très-pur.

J'ai chauffé en vase clos, à une température de 140 à 150°, un mélange de 1 partie d'isatine et de 5 parties d'acide iodhydrique à 1,4 de densité et marquant 44° B.

Vers 100° il se forme de l'isathyde comme avec les autres réducteurs, mais à 140° l'isathyde est transformée en une masse insoluble d'un vert foncé, et beaucoup d'iode est mis en liberté.

Le produit de la réaction a été traité par une quantité suffisante d'acide sulfureux pour faire disparaître l'iode libre, puis lavé à l'eau chaude jusqu'à élimination complète de l'acide libre.

Le résidu insoluble d'un vert foncé est un mélange de trois corps nouveaux, dérivés par réduction de l'isatine ou plutôt de l'isathyde.

Bouilli avec de l'alcool fort, il cède à ce dissolvant une proportion assez notable d'une substance soluble.

Les premières liqueurs d'épuisement ont une teinte rougeâtre sale; les suivantes sont d'un beau rouge virant au cramoisi; il faut répéter un assez grand nombre de fois l'extraction alcoolique pour éliminer toute substance rouge. La partie insoluble est verte, presque noire.

D'après ce qui vient d'être dit, il est déjà évident que la partie soluble se compose elle-même de deux principes, dont l'un, rouge, est moins soluble dans l'alcool. En effet, les premières liqueurs précipitent abondamment par l'eau des flocons blancs violacés; les dernières donnent, dans les mêmes circonstances, un précipité floconneux, peu abondant, d'un rouge violacé.

J'ai concentré toutes ces solutions alcooliques, pour les précipiter ensuite par l'eau. Le précipité lavé et séché a été traité par l'éther, qui dissout assez facilement la matière rouge, sans toucher sensiblement à la substance blanche.

On arrive ainsi à une séparation assez complète des trois dérivés.

Dans le but de les purifier davantage, j'ai soumis ces substances aux opérations suivantes :

Matière blanche encore un peu rosée. Elle a été dissoute dans l'alcool tiède, et s'est déposée par le refroidissement et après concentration sous forme de fines aiguilles d'un blanc jaunâtre.

Matière rouge. Elle a été extraite de ses solutions éthérées par évaporation à siccité. Le résidu renferme une petite quantité d'une sub-

stance jaune susceptible d'être éliminée par une lessive caustique alcaline chaude. La partie insoluble dans la soude, lavée à l'eau, se dissout à l'ébullition dans l'acide acétique cristallisable, et se sépare en partie sous forme de très-fines aiguilles d'un rouge très-foncé à l'état humide, et d'un rouge violacé plus clair après la dessiccation.

Matière verte. Son insolubilité dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, etc., ne m'a pas permis de l'obtenir cristallisée, mais par l'ébullition avec l'acide acétique je l'ai débarrassée des dernières traces de matière rouge, qu'elle cède difficilement à l'alcool.

Ainsi purifiés et séchés à 130°, ces corps étaient convenablement préparés pour les déterminations analytiques.

En effet, j'ai obtenu des résultats suffisamment concordants avec des corps provenant d'opérations différentes.

Il arrive quelquefois que la substance rouge fait défaut; dans ce cas, le corps blanc est très-facile à purifier.

Matière verte.

1re opération :

I. Matière employée, 0,552; acide carbonique, 1,419; eau, 0,217.

II. Matière employée, 0,300; acide carbonique, 0,773; eau, 0,122.

2e opération :

III. Matière employée, 0,415; acide carbonique, 1,082; eau, 0,165.

3e opération :

IV. Matière employée, 0,2725; acide carbonique, 0,702; eau, 0,115.

V. Matière employée, 0,3175; acide carbonique, 0,812; eau, 0,125.

Ces nombres traduits en centièmes conduisent à la formule :

$$C^{32}H^{24}Az^{4}O^{5} = 4(C^{8}H^{5}AzO^{2}) + 4H - 3O.$$

			I.	II.	III.	IV.	V.
C^{32}	384	70,58	70,11	70,27	71,10	70,25	69,74
H^{24}	24	4,41	4,36	4,51	4,41	4,68	4,37
Az^{4}	56	10,29	»	»	»	»	»
O^{5}	80	14,72	»	»	»	»	»
	544	100,00					

Matière blanche.

1re opération :

I. Matière employée, 0,290; acide carbonique, 0,793; eau, 0,120.

II. Matière employée, 0,4465; acide carbonique, 1,224; eau, 0,184.

2e opération :

III. Matière employée, 0,2595; eau, 0,115.

Ces nombres traduits en centièmes conduisent à la formule :

$$C^{32}H^{24}Az^{4}O^{3} = \underset{\text{Isatine.}}{4(C^{8}H^{5}AzO^{2})} + 4H - 5O.$$

			I.	II.	III.
C^{34}	384	75,00	74,57	74,76	»
H^{24}	24	4,65	4,59	4,57	4,53
Az^{4}	56	11,13	»	»	»
O^{3}	48	9,22	»	»	»
	512	100,00			

Matière rouge.

1re opération :

I. Matière employée, 0,255 ; acide carbonique, 0,6855 ; eau, 0,134.

II. Matière employée, 0,293 ; acide carbonique, 0,778 ; eau, 0,150.

2e opération (produit plus pur) :

III. Matière employée, 0,282 ; acide carbonique, 0,776 ; eau, 0,142.

Ces nombres traduits en centièmes conduisent à la formule :

$$C^{32}H^{28}Az^{4}O^{3} = 4(C^{8}H^{5}AzO^{2}) + 8H - 5O.$$

			I.	II.	III.
C^{32}	384	74,41	73,31	73,34	75,04
H^{24}	28	5,42	5,83	5,68	5,59
Az^{4}	56	11,06	»	»	»
O^{3}	48	9,11	»	»	»
	516	100,00			

Je n'ai pas cru devoir faire de dosages d'azote, l'examen de la solution iodhydrique qui surnage la masse m'ayant démontré qu'elle ne contenait pas d'ammoniaque ni de matière organique quelconque.

Les formules que je propose sont les seules qui cadrent avec les résultats analytiques, tout en permettant de représenter d'une manière simple la génération des corps auxquels ils se rapportent. Ceux-ci contiennent 2 fois plus de carbone dans leur molécule que l'isathyde, telle qu'on la formule généralement.

La matière verte a la même composition que l'hydrindine de Laurent obtenue en traitant l'indine ou l'isathyde sulfurée par la potasse alcoolique.

Gerhardt assigne à l'hydrindine, qui est blanche, la formule

$$C^{32}H^{22}Az^{4}O^{4} + H^{2}O.$$

Les deux produits sont donc isomères.

J'avais pendant longtemps considéré ma substance rouge comme identique avec l'indine formée par l'action d'une solution alcoolique

de potasse sur l'isathyde sulfurée; mais d'une part, mes résultats analytiques ne cadrent nullement avec ceux que donne Laurent, qui trouve au maximum 72 p. % de carbone et 4,7 d'hydrogène; et d'autre part, j'ai trouvé dans les collections du Collége de France de l'indine préparée par Laurent, et j'ai pu m'assurer ainsi que les deux substances avaient des caractères distincts.

Le tableau suivant montre les principales différences :

	INDINE.	MATIÈRE ROUGE obtenue par l'acide iodhydrique.
Couleur	Rose foncé.	Rouge violacé foncé.
Action de la chaleur sur une lame de platine	Fond, se boursoufle et émet des vapeurs d'un rouge orangé peu abondantes.	Fond plus facilement et émet d'abondantes vapeurs violettes qui rappellent jusqu'à un certain point les vapeurs d'iode.
Alcool	Se dissout difficilement, avec une teinte d'un rouge orangé.	Se dissout difficilement, avec une teinte d'un rouge cramoisi.
Ether	Idem.	Se dissout facilement, couleur rouge cramoisi foncé.
Acide acétique cristallisable	Idem.	Idem.
Sulfure de carbone	Tout à fait insoluble, ne colore pas du tout le liquide surnageant.	Un peu soluble, colore en violet le liquide surnageant.

Quant à la matière blanche, elle ne peut être confondue avec aucun des corps découverts par Laurent. Elle est beaucoup plus soluble dans l'alcool que l'isatine et l'hydrindine et renferme beaucoup plus de carbone.

Je désignerai ces trois dérivés (vert, rouge, blanc) par les noms suivants : *Isatochlorine, isatopurpurine* et *isatone.*

Isatochlorine. — Elle est insoluble dans tous les dissolvants neutres; elle se décompose par la chaleur sans se sublimer.

Sur une lame de platine, elle brûle sans fusion préalable.

Chauffée avec de la soude caustique et de l'étain, elle se dissout en donnant une liqueur jaune d'où l'acide chlorhydrique précipite des flocons blancs qui redeviennent verts lorsqu'on les sèche à chaud au contact de l'air. L'isatochlorine subit donc une réduction analogue à celle qu'éprouve l'indigotine dans les mêmes circonstances. Il est très-probable qu'elle fixe de l'hydrogène et devient par là soluble dans les alcalis.

Le produit de réduction est peu soluble dans l'alcool, et je suis très-

porté à le considérer comme étant identique avec l'hydrindine. En effet, les analyses de Laurent ont donné 4,9 d'hydrogène, et la formule adoptée par Gerhardt

$$C^{32}H^{24}Az^{4}O^{5},$$

n'en exige que 4,4, tandis qu'avec la formule

$$C^{32}H^{26}Az^{4}O^{5},$$

le calcul donne 4,76. La comparaison des propriétés conduit aux mêmes conclusions.

L'*isatopurpurine* subit une réduction analogue et se change en un corps blanc soluble dans les alcalis caustiques, et susceptible de reproduire la matière rouge par oxydation.

L'*isatone* est assez soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Sous l'influence de la chaleur, elle fond, se boursoufle et charbonne sans donner de sublimé.

Les formules que j'ai proposées réclament encore un contrôle par l'étude des dérivés directs. Je compte, à cette occasion, reprendre le travail de Laurent sur l'indine et l'hydrindine, dont l'étude exige de nouvelles expériences. (Gerhardt, *Chimie organique*, t. III, p. 562.)

Quoi qu'il en soit, les recherches que je viens d'exposer augmentent la liste des nombreux dérivés de l'indigotine; elles prouvent qu'il n'y a guère à espérer de pouvoir revenir de l'isatone à l'indigotine, au moins par des méthodes de réduction directe.

La foule de corps polymères et isomères de ce groupe rend très-hasardés les essais tentés dans une voie préconçue.

Dans deux expériences j'ai remplacé l'acide iodhydrique, ou la solution aqueuse de triiodure de phosphore qui produit le même effet, par une solution aqueuse de biiodure de phosphore.

Je n'ai obtenu que très-peu d'isatochlorine nageant à la surface du liquide acide dans le tube, tandis qu'au fond se trouvait une masse solide transparente d'un jaune ambré, surmontée de cristaux très-nets et très-brillants, ayant la grosseur d'une tête d'épingle.

Ce dépôt jaune, lavé à l'eau, a cédé à l'alcool un produit passablement soluble, précipitable par l'eau en flocons jaunâtres.

Il a donné à l'analyse les nombres suivants :

	I.	II.	III.
Carbone	69,1	69,76	70,6
Hydrogène	4,37	4,36	4,39

qui conduiraient à la formule $C^{32}H^{24}Az^{4}O^{5}$. Ce serait un isomère de la matière verte.

Le produit peu soluble dans l'alcool a donné :

Carbone	70,25
Hydrogène	4,89

ce qui conduirait à la formule

$$C^{32}H^{26}Az^{4}O^{5}.$$

Ce corps représenterait donc la matière jaune soluble hydrogénée, ou encore l'isatochlorine hydrogénée ou l'hydrindine.

Ses dissolutions alcooliques déposent, au contact de l'air, des flocons verts, ce qui conduirait à considérer cette substance comme de l'isatochlorine hydrogénée.

Cette réaction réclame également une étude plus approfondie.

Dans un second mémoire je chercherai à combler les lacunes de celui-ci. J'ai cru devoir publier les premiers résultats de mon travail pour prendre date.

Cette étude a été commencé il y a plus de trois ans et je l'avais abandonnée plusieurs fois à cause de la difficulté que j'éprouvais à me procurer des corps purs et donnant des résultats concordants à l'analyse.

Sur les produits d'oxydation de la morphine, par M. Paul SCHÜTZENBERGER.

Le travail que j'ai l'honneur de soumettre à la Société chimique a été présenté en 1858 à l'Académie des sciences. Le titre seul a paru dans les *Comptes rendus*. Ces recherches peuvent donc être considérées comme inédites.

Dans l'intention de les livrer à une publicité plus étendue, j'ai repris mes anciennes expériences et j'ai confirmé mes précédentes analyses par un grand nombre de nouvelles déterminations.

On sait depuis longtemps que la morphine est très-sensible à l'action des agents oxydants, mais on n'a encore que peu étudié les produits formés sous leur influence.

Par l'action de l'azotite d'argent sur une solution de chlorhydrate de morphine, je suis arrivé à des résultats très-nets. J'ai été amené à l'emploi de ce réactif par une vue théorique qui ne s'est pas réalisée, mais qui m'a néanmoins fourni quelques faits nouveaux.

On sait, d'après les belles recherches de M. Piria, que les corps de la classe des amides perdent leur azote sous l'influence de l'acide azoteux, et régénèrent l'hydrate d'oxyde du radical qu'ils contiennent. Toutes

les analogies portent à considérer les alcaloïdes naturels comme des ammoniaques composées.

Dans le but de constater si l'acide azoteux ne fournirait pas avec les bases végétales une réaction semblable, j'ai d'abord fait dégager de l'acide azoteux dans une solution d'azotate de morphine; dans cette circonstance on observe bien une réaction, mais elle est loin d'être aussi nette que lorsqu'on emploie un mélange d'azotite d'argent et de chlorhydrate de morphine en solution aqueuse.

En ajoutant à une solution de chlorhydrate de morphine de l'azotite d'argent en proportions équivalentes, il se précipite d'abord du chlorure d'argent. Le mélange étant porté à 60°, il se produit un dégagement abondant de bioxyde d'azote pur, sans mélange d'acide carbonique; en même temps la liqueur jaunit et devient légèrement alcaline. Lorsque la réaction a cessé, si l'on filtre pour séparer le chlorure d'argent, on reconnaît que le liquide filtré ne contient plus qu'une fraction de la morphine employée. La majeure partie se trouve avec le chlorure d'argent sous forme d'une nouvelle base, dérivée par oxydation. Il suffit pour la retirer du dépôt, de traiter ce dernier à chaud par l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, de filtrer et de concentrer. Le chlorhydrate de la nouvelle base cristallise avec la plus grande facilité, surtout en présence d'un excès d'acide, qui diminue beaucoup sa solubilité.

Sa purification est très-simple; il suffit de redissoudre dans l'eau bouillante et de précipiter par l'acide chlorhydrique. Après deux opérations semblables, on obtient la matière dans un état de pureté parfaite et d'une blancheur éclatante, sous forme de petites aiguilles microscopiques isolées.

Ce chlorhydrate est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude, insoluble dans l'alcool. Par l'évaporation de sa dissolution, il se sépare en petits cristaux. Sa saveur est très-faiblement amère et son action sur l'économie animale paraît peu intense; en effet, 3 décigrammes administrés à un lapin n'ont produit aucun effet toxique.

Le chlorhydrate ainsi purifié peut servir à la préparation de la base. Il suffit de précipiter sa solution par l'ammoniaque; elle se sépare sous forme d'une poudre à aspect nacré, qui semble constituer de très-fines aiguilles. Le précipité se redissout dans un grand excès d'ammoniaque, mais l'ébullition sépare de nouveau la base à l'état de petites aiguilles prismatiques visibles à l'œil nu.

Cette base est complétement insoluble, même à l'ébullition, dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa saveur est nulle, et son action sur l'éco-

nomie animale peu appréciable. Elle résiste à l'action d'une température de 200°, mais vers 245°, elle fond et noircit en se décomposant.

Les analyses suivantes ont servi à déterminer sa composition et son poids atomique.

Analyses de la base séchée à 140°.

I. Matière, 0,253; acide carbonique, 0,6275; eau, 0,150.
II. Matière, 0,5275; acide carbonique, 1,297; eau, 0,3045.
III. Matière, 0,3528; acide carbonique, 0,8724; eau, 0,210.
IV. Matière, 0,398; acide carbonique, 0,994; eau, 0,226.
V. Matière, 0,512; acide carbonique, 1,280; eau, 0,303.
VI. Matière, 0,557; acide carbonique, 1,387; eau, 0,330.
VII. Matière, 0,381; acide carbonique, 0,953; eau, 0,228.
VIII. Matière, 0,452; acide carbonique, 1,115; eau, 0,263.

Dosage de l'azote. (Méthode de Will et Warrentrapp.)

IX. Matière, 0,325; platine, 0,104.
X. Matière, 0,335; platine, 0,118.

D'où :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Carbone	67,64	67,05	67,44	68,11	68,16	67,91
Hydrogène	6,58	6,41	6,61	6,30	6,57	6,58
Azote	»	»	»	»	»	»
Oxygène	»	»	»	»	»	»

	VII.	VIII.	IX.	X.	Théorie.
Carbone	68,21	67,27	»	»	67,77
Hydrogène	6,64	6,46	»	»	6,31
Azote	»	»	4,52	4,98	4,65
Oxygène	»	»	»	»	21,27

Moyenne des analyses.

Carbone	67,74
Hydrogène	6,51
Azote	4,72

Ces résultats conduisent à la formule

$$C^{17}H^{19}AzO^{4},$$

celle de la morphine étant

$$C^{17}H^{19}AzO^{3}.$$

On voit, d'après cela, que la morphine a fixé purement et simplement 1 atome d'oxygène, et en adoptant une nomenclature en usage je crois pouvoir donner à la nouvelle base le nom d'*oxymorphine*.

L'étude de quelques sels confirme la formule adoptée pour l'oxymorphine.

Analyses du chlorhydrate séché à 140° :

Ces analyses m'ont donné des résultats qui se rapprochent beaucoup de la formule $C^{17}H^{19}AzO^{4},ClH$; cependant le carbone a été trouvé constamment un peu trop élevé, et le chlore trop faible. On peut expliquer ces résultats en admettant que pendant la dessiccation il se dégage un peu d'acide chlorhydrique ; en effet, après la dessiccation, ce chlorhydrate n'est plus tout à fait soluble, et il gagne environ 0,7 p. °/₀ de son poids lorsqu'on le traite par un courant d'acide chlorhydrique sec, et ensuite par un courant d'air sec.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

I. Matière, 0,3075; acide carbonique, 0,6686; eau, 0,164.
II. Matière, 0,406; acide carbonique, 0,916; eau, 0,220.
III. Matière, 0,2685; acide carbonique, 0,607; eau, 0,1505.
IV. Matière, 0,2895; acide carbonique, 0,644; eau, 0,1575.

Dosage de l'azote.

V. Matière, 0,2375 ; platine, 0,075.
VI. Matière, 0,2155 ; platine, 0,067.

Dosage du chlore.

VII. Matière, 0,227; chlorure d'argent, 0,0845.
VIII. Matière, 0,4605; chlorure d'argent, 0,192.
IX. Matière, 0,2324; chlorure d'argent, 0,094.

Ces nombres traduits en centièmes donnent :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone	59,29	61,53	61,65	60,66	»
Hydrogène	5,92	6,01	6,22	6,04	»
Azote	»	»	»	»	4,46
Chlore	»	»	»	»	»
Oxygène	»	»	»	»	»

	VI.	VII.	VIII.	IX.	Calcul.
Carbone	»	»	»	»	60,44
Hydrogène	»	»	»	»	5,92
Azote	4,39	»	»	»	4,14
Chlore	»	9,20	10,31	10,00	10,51
Oxygène	»	»	»	»	»

Chloroplatinate.

On obtient le chloroplatinate sous forme d'une poudre jaune amorphe, en ajoutant du bichlorure de platine à la solution froide du chlor-

hydrate ; pour peu qu'on élève la température, le chlorure de platine agit comme oxydant et altère la base qui est, comme la morphine, très-sensible à l'influence des agents de cette espèce.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

I. Matière, 0,594 ; acide carbonique, 0,8628 ; eau, 0,208.
II. Matière, 0,374 ; acide carbonique, 0,546 ; eau, 0,1345.

Dosage du platine.

III. Matière, 0,236 ; platine, 0,046.
IV. Matière, 0,223 ; platine, 0,043.
V. Matière, 0,267 ; platine, 0,051.

Ces nombres traduits en centièmes conduisent à la formule :

$$C^{17}H^{19}AzO^{4},ClH,Cl^{2}Pt.$$

	I.	II.	III.	IV.	V.	Théorie.
Carbone	39,6	39,81	»	»	»	40,19
Hydrogène	3,89	3,99	»	»	»	3,94
Azote	»	»	»	»	»	2,75
Platine	»	»	19,49	19,28	19,10	19,51
Chlore	»	»	»	»	»	»
Oxygène	»	»	»	»	»	»

Le sulfate d'oxymorphine est très-peu soluble dans l'eau à froid, plus soluble à chaud ; il se précipite sous forme de petites aiguilles lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique à une solution de chlorhydrate. Après un lavage à l'eau et une seconde cristallisation, on l'obtient parfaitement pur.

Séché à 140°, il a donné à l'analyse :

I. Matière, 0,277 ; acide carbonique, 0,556 ; eau, 0,140.
II. Matière, 0,499 ; sulfate de baryte, 0,242.
III. Matière, 0,382 ; sulfate de baryte, 0,192.

D'où :

	I.	II.	III.	Moyenne.	Calcul.
Carbone	54,74	»	»	»	57,47
Hydrogène	5,61	»	»	»	5,47
Acide sulf. (SO^3)	»	16,64	17,25	16,94	16,02

Ces nombres conduisent à la formule :

$$2\left[(SO^4H^2)\ 2\ (C^{17}H^{19}AzO^4)\right] + SO^4H^2 =$$

$$\underset{\text{Sulfate neutre.}}{SO^4H^2,\ 2\ (C^{17}H^{19}AzO^4)} + \underset{\text{Sulfate acide.}}{2\ (SO^4H^2),\ 2\ (C^{17}H^{19}AzO^4)}.$$

L'azotate est également très-peu soluble dans l'eau, et en général

le caractère de tous ces sels est d'être peu solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool.

En faisant réagir l'azotite d'argent sur une solution bouillante et concentrée de chlorhydrate de morphine et en prolongeant la réaction, j'ai obtenu, à deux reprises différentes, une base très-voisine de l'autre par ses propriétés. Elle s'en distingue par une plus grande solubilité, à froid, dans l'ammoniaque en excès; mais dès que l'on vient à chauffer la solution ammoniacale, la base se précipite sous forme de grains cristallins assez volumineux. Elle est, comme la précédente, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther bouillants et dépourvue de saveur. Je n'ai pas disposé d'assez de matière pour étudier les sels. Les analyses de la base séchée à 150° conduisent exactement à la formule

$$C^{17}H^{21}AzO^{5}$$

qui diffère de celle de la morphine par l'addition d'un atome d'oxygène et d'un atome d'eau, et qu'on pourrait, d'après cela, nommer *hydrate d'oxymorphine*.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

I. Matière, 0,239; acide carbonique, 0,5605; eau, 0,1445.
II. Matière, 0,2195; acide carbonique, 0,5115; eau, 0,1285.
III. Matière, 0,2125; acide carbonique, 0,496; eau, 0,124.
Ces nombres traduits en centièmes donnent :

	I.	II.	III.	Moyenne.	Calcul.
Carbone	63,95	63,55	63,65	63,71	63,94
Hydrogène	6,71	6,54	6,47	6,57	6,58
Azote	»	»	»	»	»
Oxygène	»	»	»	»	»

Synthèse nouvelle de l'acétone, par M. C. FRIEDEL.

MM. Pebal et Freund (1) ont réalisé, il y a quelques années, la synthèse de l'acétone par l'action du zinc-méthyle sur le chlorure d'acétyle, résultat qui a fourni un argument direct pour justifier la constitution attribuée à l'acétone ordinaire par MM. Chancel et Gerhardt.

J'ai songé à faire réagir l'alcool méthylique sodé sur le *chloracétène* $C^{2}H^{3}Cl$, obtenu par M. Harnitzky (2), dans le but de réaliser soit la production de l'acétone, soit celle d'un isomère.

(1) *Répertoire de Chimie pure*, t. III, p. 11 (1861).
(2) *Ibid.*, t. I, p. 308 (1859).

J'ai fait réagir équivalents égaux de chloracétène et de méthylate de soude en ayant soin de refroidir et de verser successivement le chloracétène; il s'est séparé du chlorure de sodium; on a distillé et traité le produit distillé par le chlorure de calcium; le produit surnageant le chlorure de calcium a été de nouveau distillé au bain-marie.

Le liquide a été purifié de l'alcool méthylique qu'il contenait par le permanganate de potasse en dissolution concentrée.

On obtient ainsi un liquide soluble dans l'eau qui, séché sur le chlorure de calcium, bout entre 56 et 59°, se combine au bisulfite de soude en donnant un produit cristallisé et qui possède enfin tous les caractères et la composition de l'acétone proprement dite.

La nouvelle réaction qui donne naissance à l'acétone est représentée par l'équation :

$$C^2H^3Cl + CH^3NaO = NaCl + C^3H^6O.$$

Il ne me paraît pas qu'on puisse, sans restriction, considérer l'acétone comme du méthyle-acétyle; on pourrait l'envisager comme du *vinyle-oxyméthyle*. Ce qui semblerait démontrer que l'oxygène ne joue pas un rôle essentiel dans le groupement des atomes constituant l'acétone, c'est l'existence de l'*iodure d'isopropyle* (1), composé non oxygéné dérivé de l'acétone et capable de fournir l'alcool isopropylique.

NÉCROLOGIE.

Communication à l'Académie des sciences à l'occasion de la mort de M. R. PIRIA, par M. DUMAS (2).

Une lettre de M. Matteucci m'annonce la mort bien prématurée de M. Piria, à peine âgé de cinquante ans. Quoique l'éminent chimiste calabrais ne fût pas encore correspondant de l'Académie, je suis certain d'être à la fois l'organe de la Section de chimie et l'interprète du sentiment de la Compagnie, en déposant dans nos procès-verbaux l'expression de la grande estime que ses talents et son caractère avaient inspirée en France à tous ceux qui l'ont connu.

(1) Voir *Bulletin de la Société chimique*, nouv. série, t. III, p. 250 (1865).

(2) *Comptes rendus*, t. LXI, p. 233 (août 1865).

M. Piria, que j'ai eu le bonheur de compter au nombre de mes élèves particuliers, fit, dans mon laboratoire même, où M. Matteucci l'avait connu, il y a vingt-cinq ans, ses premiers travaux et ses plus importantes découvertes. Peut-être qu'à l'époque actuelle les difficultés qu'il a appris à vaincre et l'impulsion spéciale due à ses recherches ne sont plus aisément appréciées ; mais tous les contemporains de M. Piria seraient d'accord pour placer aux premiers rangs des acquisitions modernes les faits qu'il a constatés, les corps nouveaux dont il a doté la chimie, la méthode qui lui a permis de les faire naître, et pour honorer entre tous son génie propre enfin.

M. Piria est un des rares chimistes en qui j'avais reconnu la faculté de combiner par la méditation une longue suite d'expériences, et d'en prévoir les résultats avec certitude.

Tous les chapitres de ses études si fécondes sur la salicine avaient été préparés par une longue et silencieuse incubation, et chacun d'eux n'avait exigé qu'un travail matériel de quelques semaines, pour recevoir la consécration de l'expérience. On aurait dit un chimiste vérifiant simplement les découvertes d'autrui, tant les faits se montraient d'accord avec les idées.

Mais arrivait ensuite pour M. Piria une obligation nouvelle dont il ne s'est jamais affranchi : une révision d'autant plus sévère et d'autant plus scrupuleuse des faits dont il avait prévu la réalisation et l'enchaînement, que leur production s'était montrée plus conforme à ses espérances.

Il a illustré pour toujours une substance qui ne promettait assurément rien aux chimistes : la salicine. Cette matière neutre, non volatile, peu ou point altérable, semblait destinée à demeurer à jamais parmi ces corps qui, une fois inscrits dans le catalogue des espèces chimiques, y demeurent dédaignés. M. Piria en a fait sortir tout un peuple de produits dérivés, et il nous a appris en même temps comment ces substances inertes pouvaient, par une combustion lente, passer des vaisseaux de la plante dans ceux de la fleur, ou dans les organes d'un animal, d'un insecte par exemple, et y devenir le point de départ des matières les plus dignes d'intérêt.

La *salicine*, déshydratée par l'acide azotique non concentré et froid, fournit l'*hélicine*. Sous l'influence des acides non oxydants, elle donne du sucre de fruits et la *salirétine*. Avec la synaptase, elle subit un changement nouveau qui produit encore du sucre de fruits, mais accompagné de *saligénine*. L'acide azotique bouillant la transforme exactement en acides oxalique et picrique. Les oxydants, tels que le

chromate de potasse, la changent en acide formique, et en huile de *Spiræa ulmaria*. Celle-ci, traitée par la potasse, fournit l'*acide salicylique*, lequel dérive lui-même de l'huile de *Gaultheria procumbens*.

Ces produits, engendrés selon des lois claires, doués de propriétés tranchées, et généralement d'un aspect remarquable par leurs belles formes cristallines ou leur volatilité, représentent, pour la plupart, des espèces que la végétation elle-même crée dans les plantes.

L'huile de *Spiræa ulmaria*, l'un de ces produits, avait été, de la part de M. Lœwig, l'objet d'un travail de longue haleine, qui avait laissé dans l'esprit des chimistes des doutes fondés. Je m'occupais moi-même à les résoudre par l'étude de l'huile naturelle de *Spiræa*, produit rare et toujours difficile à obtenir, lorsque M. Piria, à côté de moi, obtint artificiellement cette huile au moyen de la salicine. Je reconnus immédiatement leur identité. Dès lors, toutes les difficultés, toutes les incohérences que présentait son histoire disparurent. Obtenue en abondance et toujours pure, l'huile de *Spiræa* fut bientôt, grâce à M. Piria, l'un des mieux connus parmi les produits de la chimie organique.

Le souvenir de M. Piria demeure ainsi lié à l'un des premiers efforts, et au plus heureux de tous, qui aient été tentés pour porter la lumière sur la nature des matières végétales indifférentes, et sur la production de leurs dérivés.

Sa mort prématurée est un deuil pour la science, une perte irréparable pour l'Italie où il avait fondé l'enseignement de la chimie actuelle; elle est pour les chimistes français qui le connaissaient, qui l'estimaient et qui l'aimaient, l'occasion de profonds regrets. Je voudrais que l'expression de leurs sentiments et celle des miens fût pour sa famille un adoucissement, et pour les élèves, si distingués, qu'il a laissés, une émulation.

RAPHAËL PIRIA (1).

L'Italie qui se trouve malheureusement dans une phase peu favorable aux études et à l'activité des travaux scientifiques et littéraires, a eu à déplorer dans ces dernières années des pertes qui eussent été

(1) Le douloureux événement qui vient de ravir R. Piria à la science, à sa famille et à ses amis, a arraché un cri de douleur à l'un de ses plus éminents collègues, M. C. Matteucci, qui était auprès de lui à ses derniers moments. C'est ce que témoignent les lignes suivantes que nous empruntons à la *Gazette officielle* du royaume d'Italie (Florence, 21 juillet 1865). F. L.

vivement ressenties, même dans les pays les plus richement dotés en savants et en inventeurs.

La juste célébrité des noms de Carlini, Mossotti, Plana, Ridolfi s'étend, en effet, au delà des limites de la péninsule.

Ces savants avaient consacré une longue existence à l'enseignement et inspiré dans les Universités le goût des fortes études et des bonnes méthodes.

La chimie qui n'avait pas eu antérieurement un homme de génie pour la représenter en Italie, possédait depuis près d'un quart de siècle, dans la personne de R. Piria, un savant illustre à l'égal de ceux qui font aujourd'hui la gloire de la France et de l'Allemagne.

Piria était véritablement le premier chimiste que l'Italie eût possédé; le premier par la valeur des découvertes dans le champ de la chimie organique, qui ont ouvert une voie nouvelle pour cette science, encore à l'état naissant lorsque Piria commençait ses études dans le laboratoire de M. Dumas; le premier, parce qu'il a créé une école de chimie qui a produit ces élèves distingués qui répandent aujourd'hui les notions de cette science, étayées par des méthodes rigoureuses, dans les Universités de Palerme, de Pise, de Bologne; le premier, parce qu'il a publié d'excellents traités élémentaires qui se recommandent par l'ordre et la clarté d'exposition.

Piria est le premier aussi qui ait consacré vingt-cinq années de sa vie à l'enseignement de la chimie en Italie et à qui la génération actuelle des médecins, des ingénieurs et des naturalistes doit tout ce qu'elle sait en chimie.

Esprit lucide, jugement excellent, âme noble et indépendante, sentiment profond du devoir, de la justice, bienveillance envers les autres, telles étaient les qualités et les vertus qui avaient concilié à Piria le respect de tous et qui le faisaient particulièrement chérir par ses élèves et par le petit nombre d'amis qu'il accueillait dans son intimité.

En France, en Allemagne, nous avons entendu plusieurs fois des hommes éminents qui avaient été les maîtres ou les collègues de Piria exprimer le regret qu'un esprit aussi élevé, que l'auteur de la découverte de la série du salicyle et des dédoublements de la salicine se fût si tôt arrêté dans la voie féconde qu'il avait ouverte, pour ainsi dire, à ses débuts dans la science. Hélas! ils ignoraient qu'à cette puissante intelligence méridionale n'était pas associée une organisation physique assez forte et que les fatigues de l'enseignement qu'il acceptait encore peu de jours avant sa fin, la publication de son *Traité de Chimie* et celle de ses *Leçons de Chimie organique* terminée dans la semaine où il

omba malade, étaient des causes suffisantes pour entamer et anéantir prématurément ses forces.

Nous qui avions eu le bonheur de décider le gouvernement toscan à appeler, en 1841 (1), Piria à la chaire de chimie de l'Université de Pise, qui, depuis cette époque et pendant tout le temps de son séjour en Toscane, avions vécu près de lui dans le laboratoire, dans les jurys d'examen, en collaboration pour le journal *Il Nuovo Cimento* et dans l'intimité de chaque jour, nous qui, depuis ces quatre ou cinq dernières années à Turin, avions encore resserré ces liens d'amitié..., nous avons eu la douleur de voir Piria mortellement frappé par la maladie qui devait le conduire au tombeau et qui attaquait en lui ces puissantes facultés intellectuelles que nous admirions naguère! Maladie cruelle, que ne purent combattre ni l'assistance de Moleschott, ni les soins affectueux et infatigables de Rossi, son aide à l'Université de Turin, ni les témoignages de la vive affection de l'excellent de Filippi, de son beau-frère et de cet ange de bonté et de piété, sa compagne inséparable depuis vingt-cinq ans!

Qu'une espérance du moins nous console dans un si grand malheur! Son nom, son souvenir, ses œuvres vivront parmi nous. La jeunesse studieuse qui a suivi les leçons que Piria professait avec tant d'éclat, ses meilleurs élèves qui enseignent aujourd'hui la chimie dans plusieurs Universités, comprendront l'obligation envers leur pays de combler le vide immense laissé par la mort de leur maître!

En appelant Piria le plus grand chimiste que l'Italie ait possédé, nous n'avons certainement pas oublié que Malagutti existe. Puissent ses jours se prolonger longtemps encore! Mais le sort l'a malheureusement éloigné de sa patrie qui, aujourd'hui plus que jamais, voudrait le voir rentrer dans son sein! Ch. MATTEUCCI.

Turin, le 19 juillet 1865.

(1) Raphaël Piria, décédé à Turin le 18 juillet 1865, dans sa cinquantième année, avait été nommé professeur à l'Université de Pise (alors grand-duché de Toscane) en 1841. Il fut nommé en 1851 à la chaire de chimie de l'Université de Turin. Il fut appelé au Sénat du royaume d'Italie en 1862, après avoir siégé à la Chambre des Députés depuis l'année 1859.

Les recherches de Piria sur la *salicine* ont été insérées dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 2e sér., t. LXIX, p. 281, et 3e sér., t. XIV, p. 257.

Piria a encore publié dans ce même recueil :

Recherches sur les fumerolles volcaniques, en commun avec Melloni, 2e sér., t. LXXIV, p. 331. — Cinquième mémoire sur les *Types chimiques*, en commun avec M. J. Dumas, 3e sér., t. v, p. 353. — *Recherches sur la constitution chimique de l'asparagine et de l'acide aspartique*, 3e sér., t. XXII, p. 160. (*Rédact.*)

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur les points d'ébullition des éthers isomériques de la formule $C^nH^{2n}O^2$,

par M. WANKLYN (1).

Les travaux de M. Herm. Kopp semblent établir que les éthers des acides gras, lorsqu'ils sont isomériques entre eux, ou plus généralement les éthers de la forme $C^nH^{2n}O^2$, dans lesquels *n* a une valeur constante, doivent avoir le même point d'ébullition. Ayant eu occasion de préparer le valérate d'éthyle et l'acétate d'amyle, dont la formule empirique $C^7H^{14}O^2$ est la même, M. Wanklyn a reconnu que la loi précédente n'est pas exacte; le premier de ces éthers, en effet, bout à 133°; le second, à 140°.

L'étude des glycols a déjà démontré qu'il n'est pas *absolument* vrai que le point d'ébullition des corps homologues s'élève toujours au fur et à mesure que la complexité de ces corps augmente. D'autres faits viennent encore à l'appui de ceux que nous venons de citer. Ainsi, entre l'iodure de méthyle et l'iodure d'éthyle, on observe une différence de 30°, tandis qu'entre ce corps et l'iodure d'amyle, la différence n'est que de 24°,3. De même pour le zinc-méthyle et le zinc-éthyle la différence entre les points d'ébullition est de 73°; entre le zinc-éthyle et le zinc-amyle, elle n'est que de 33°,7.

Des faits qui précèdent, et de beaucoup d'autres observations analogues, il paraît résulter que la loi posée par M. Hermann Kopp ne doit pas être considérée comme absolue.

(1) *Journal of the Chemical Society*. Janvier 1865, p. 30.

CHIMIE MINÉRALE.

De l'action de l'ammoniaque sur le sulfochlorure de phosphore, par MM. GLADSTONE et HOLMER (1).

On doit à M. H. Schiff la découverte de ce fait que le sulfochlorure de phosphore traité par l'ammoniaque se transforme en une masse blanche que ce chimiste, sans en avoir fait l'analyse, a considéré comme étant la *sulphosphotriamide*

$$\left.\begin{matrix} P\not{S}''' \\ H^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\} Az^3.$$

MM. Gladstone et Holmer ont repris récemment l'étude de cette matière, dans le but d'en fixer la véritable constitution. Lorsqu'à la température ordinaire on dirige un courant de gaz ammoniac sec dans un flacon contenant du sulfochlorure de phosphore, 4 équivalents de ce gaz sont absorbés ; le résultat est le même que la température soit abaissée à 0°, ou élevée à peu près jusqu'au point de décomposition. La matière blanche qui résulte de cette réaction se dissout entièrement dans l'eau : la dissolution est acide. Cependant elle ne renferme point d'acide phosphorique, mais un acide azoté nouveau, que MM. Gladstone et Holmer ont nommé *thiophosphodiamique*. Neutralisée, cette solution donne avec un grand nombre de sels métalliques des précipités insolubles et caractéristiques ; les sels ainsi formés sont blanc-jaunâtre avec le cuivre, blancs avec le zinc, le cadmium, le plomb, le protoxyde d'étain, verdâtres avec le nickel, bleuâtres avec le cobalt. C'est de l'analyse des sels de cuivre, de cadmium et de zinc que les auteurs ont déduit la formule $PhAz^2H^5\not{S}\not{O}$ qu'ils attribuent à cet acide. Les essais tentés dans le but d'isoler l'acide thiophosphodiamique dans un état de pureté convenable pour l'analyse ont échoué. Le sel de cuivre décomposé par l'hydrogène sulfuré, le sel de plomb traité par l'acide chlorhydrique, donnent, il est vrai, des liqueurs acides, mais au sein desquels le soufre se dépose d'une manière continue pendant plusieurs jours.

Si, au lieu d'employer le gaz ammoniac, on traite le sulfochlorure de phosphore par l'ammoniaque liquide étendue de son volume d'eau, on obtient une liqueur claire qui, neutralisée, donne avec les sels de cuivre un précipité analogue au *thiophosphodiamate*, mais qui en diffère par sa composition ; il en est de même avec les sels de plomb, de zinc, d'étain, etc.

(1) *Journal of the Chemical Society*, p. 1. Janvier 1865.

L'analyse des nouveaux sels ainsi formés conduit à admettre l'existence d'un acide différent du premier et ayant pour formule

$$PhAzH^4\bar{S}\bar{O}^2;$$

c'est l'acide *thiophosphamique*, qui est bibasique.

Ces deux acides peuvent être considérés comme des acides *sulfoxyphosphoriques amidés*. M. Wurtz a fait voir, en effet, que le sulfochlorure de phosphore traité par les solutions alcalines se transforme en acide thiophosphorique, et cet acide paraît d'ailleurs pouvoir prendre naissance sous l'influence de l'eau seule. Mais si l'ammoniaque réagit sur le sulfochlorure en même temps que l'eau, l'acide formé renferme AzH^2 à la place de $H\bar{O}$, et il est bibasique; c'est alors l'acide thiophosphamique ; si au contraire on emploie le gaz ammoniac sec, et si l'eau n'intervient qu'ensuite, l'acide produit renferme deux atomes de AzH^2 à la place de $H\bar{O}$, et il est monobasique; c'est l'acide thiophosphodiamique. Les formules suivantes peuvent rendre compte des trois réactions :

$$PhCl^3\bar{S} + 3H^2\bar{O} = 3HCl + PhH^3\bar{S}\bar{O}^3$$
$$PhCl^3\bar{S} + AzH^3 + 2H^2\bar{O} = 3HCl + Ph(AzH^2)H^2\bar{S}\bar{O}^2$$
$$PhCl^3\bar{S} + 2AzH^3 + H^2\bar{O} = 3HCl + Ph(AzH^2)^2H\bar{S}\bar{O}.$$

Combinaisons du bore avec les corps halogènes, par M. J. NICKLÈS (1).

Lorsqu'on dissout l'acide borique anhydre dans l'alcool absolu et qu'on fait passer dans cette dissolution un courant d'acide chlorhydrique sec, ce gaz est absorbé et la liqueur prend une consistance huileuse; elle fume à l'air; l'eau la décompose en acide borique, acide chlorhydrique et alcool. L'auteur considère la dissolution alcoolique d'acide borique saturée d'acide chlorhydrique comme possédant une composition constante qui répond à

[1] $3BoO^3,3HCl,5(C^4H^6O^2)$.

Ce liquide, chauffé, dégage des torrents d'acide chlorhydrique borifère. La partie volatile possède une composition qui s'accorde avec la formule :

[2] $BoCl^3,5(C^4H^5O) + 9HO$.

L'acide bromhydrique donne à peu près les mêmes résultats que l'acide chlorhydrique. Lorsqu'on chauffe à 115° le liquide alcoolique après la saturation par l'acide bromhydrique, on obtient un produit dont la composition répond à

[3] $BoBr^3,13(C^4H^6O^2) + 16HO$.

(1) *Comptes rendus*, t. LX, p. 800 (1865).

Les nouveaux composés [2] et [3] se comportent avec les peroxydes comme le fait l'éther chargé d'acide chlorhydrique, c'est-à-dire qu'ils les transforment en perchlorures.

Action de l'acide sulfurique concentré sur les hydrures d'arsenic et d'antimoine; préparation de ce dernier hydrure, par M. Th. HUMPERT (1).

Lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène arsénié dans l'acide sulfurique concentré, celui-ci brunit, et il ne tarde pas à se déposer un précipité brun ressemblant beaucoup à l'hydrure d'arsenic solide; si l'on continue à faire passer le gaz pendant quelques heures, il se forme de l'hydrogène sulfuré, puis du sulfure d'arsenic qui se dépose. Si l'on arrête le passage du gaz pour éviter la production du sulfure d'arsenic et que l'on traite par l'eau l'acide sulfurique avec le précipité brun, celui-ci se dépose bientôt; il renferme : arsenic 95,0 p. $^0/_0$, soufre 4,60, et 0,32 à 0,29 d'hydrogène. (Ce dernier a été mesuré volumétriquement en décomposant le précipité par la chaleur.)

Ainsi l'acide sulfurique subit une réduction sous l'influence de l'hydrogène arsénié; celui-ci est transformé en partie en hydrure solide, en partie en sulfure d'arsenic; le précipité brun que l'on observe n'a pas de composition constante, celle-ci dépendant de la durée de l'action. L'auteur n'a pas pu obtenir l'hydrure exempt de soufre.

L'hydrogène antimonié agit comme l'hydrogène arsénié sur l'acide sulfurique concentré. Le précipité noir qui prend naissance est un mélange d'hydrure et de sulfure d'antimoine. Pour obtenir l'hydrogène antimonié à peu près exempt d'hydrogène, M. Capitaine a recommandé l'emploi d'un alliage de 2 part. de zinc pour 1 d'antimoine (d'après Lassaigne, $3Zn + 2Sb$); d'après l'auteur, le gaz obtenu par ce procédé ne contient que 4 à 5 p. $^0/_0$ d'hydrogène antimonié; on obtient un produit deux fois plus riche en ajoutant du chlorure d'antimoine à l'acide sulfurique pour attaquer le zinc métallique.

L'auteur a tenté de préparer le gaz hydrogène antimonié à l'état de pureté, en faisant agir l'acide iodhydrique sur un alliage de sodium et d'antimoine (comme on obtient le stibméthyle à l'aide de l'iodure de méthyle). Au contact des deux corps, il y a élévation de température, formation d'iodure de sodium et dégagement d'hydrogène sans traces d'antimoine, même lorsqu'on évite l'élévation de température; on ne réussit pas mieux en remplaçant le sodium par le zinc ou l'acide iodhydrique par l'hydrogène sulfuré.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIV, p. 392 (1865). N° 7.

Voici comment l'auteur obtient l'hydrogène antimonié le moins impur : il verse dans un ballon une solution concentrée de protochlorure d'antimoine sur de l'amalgame de sodium; il se dégage aussitôt de l'hydrogène antimonié mais qui se décompose rapidement, même à froid, comme le prouve le dépôt d'antimoine que ce gaz abandonne sur son trajet.

Sur les alliages fusibles du cadmium, par **M. C. de HAUER** (1).

M. Wood a fait la remarque qu'en ajoutant du cadmium à un alliage fusible d'étain, de plomb et de bismuth, on en abaissait encore le point de fusion. L'auteur a refait ces alliages en prenant des proportions équivalentes des métaux et en en déterminant le point de fusion et la densité. Ces alliages s'oxydent assez rapidement lorsqu'on les fond sous l'eau; ils restent pâteux au-dessous de leur point de fusion, de sorte que le point de solidification est inférieur de quelques degrés au point de fusion. Voici les points de fusion et les densités des alliages examinés par l'auteur :

(Cd = 56 Sn = 58 Pb = 103,5 Bi = 210)

Rapports en équivalents.	Densité Trouvée.	Densité Calculée.	Différence.	Point de fusion.
Cd,Sn,Pb,Bi	9,765	9,624	+ 0,141	68°,5
Cd,Sn^2,Pb^2,Bi^2	9,784	9,698	+ 0,086	68°,5
Cd^3,Sn^4,Pb^4,Bi^4	9,725	9,666	+ 0,059	67°,5
Cd^4,Sn^5,Pb^5,Bi^5	9,685	9,652	+ 0,033	65°,5

Les densités montrent qu'il y a contraction; à la plus faible contraction correspond le point de fusion le moins élevé. Le point de fusion de l'alliage de M. Lipowitz (3Cd,4Sn,8Pb,15Bi), indiqué par lui à 60°, n'est situé qu'à 70°.

Si à l'alliage de M. V. Rose on ajoute 8 à 10 p. % de cadmium, le point de fusion est abaissé à 75°.

Si dans ce même alliage on substitue le cadmium au plomb, son point de fusion reste à peu près le même (95°).

Voici encore le point de fusion et la densité de quelques autres alliages du même genre. (Les coefficients représentent de simples poids) :

Alliages.	Densités Trouvée.	Densités Calculée.	Différense.	Point de fusion.
Cd,6Pb,7Bi	10,529	10,330	+ 0,199	88°,0
Cd,2Bi,3Pb	10,563	10,275	+ 0,288	89°,5
2Cd,4Bi,7Pb	10,732	10,341	+ 0,391	95°,0

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. xcv, p. 436 (1865). N° 7.

Sur un nouveau phosphate de soude et sur la présence du vanadium dans certaines lessives de soude, par **M. RAMMELSBERG** (1).

On remarque dans quelques fabriques de soude la production de petits cristaux d'un jaune rougeâtre lors de l'évaporation des lessives de soude, mais ces cristaux sont difficiles à isoler de la masse saline dans laquelle ils sont engagés; ce sont des octaèdres; ils renferment du vanadium, mélangé à beaucoup de carbonate, de silicate, d'hyposulfite et de phosphate de soude; l'auteur en a extrait un phosphate trisodique cristallisant en octaèdres réguliers, incolores et transparents, inaltérables à l'air et possédant une réaction alcaline. La composition de ce sel est exprimée par la formule

$$PhO^5,3NaO + 20Aq;$$

il fond à 100° dans son eau de cristallisation, et, au rouge, il éprouve la fusion ignée, après avoir perdu toute son eau. Il est à remarquer que ce phosphate renferme des traces de vanadium.

Le phosphate trisodique, connu jusqu'à présent, renferme 24Aq et cristallise en prismes hexaèdres. Ces deux phosphates ont cela de commun, qu'ils se décomposent au contact de l'acide carbonique pour se transformer en phosphate à 2 équivalents de soude.

Sur le carbonate double de soude et de potasse, par **M. Fr. STOLBA** (2).

L'auteur a obtenu ce sel, déjà décrit par M. Fehling, en traitant par une petite quantité d'eau les salins de mélasse; la partie non dissoute contient, au bout de quelques jours, des cristaux prismatiques ayant pour composition

$$KO,CO^2 + NaO,CO^2 + 12Aq,$$

et les eaux-mères filtrées et abandonnées à elles-mêmes fournissent d'autres cristaux tabulaires très-bien formés, puis, par une évaporation plus avancée, d'autres cristaux plus petits mélangés de chlorure de potassium.

Par le mélange de 1 partie de soude cristallisée avec 2 parties d'une lessive de potasse, on obtient des prismes rhomboïdaux terminés par une pyramide hémièdrique; en prenant 3 parties de potasse, on obtient les mêmes cristaux avec les formes secondaires plus développées; enfin,

(1) *Monatsbericht der K. Akademie der Wissenschaften zu Berlin.* Décembre 1864. — *Journal für praktische Chemie,* t. XCIV, p. 237 (1865). N° 4.

(2) *Journal für praktische Chemie,* t. CXIV, p. 406 (1865). N° 7.

ceux qui se forment lorsqu'on emploie 4 parties de potasse, offrent encore un plus grand nombre de facettes secondaires.

Tous les cristaux dont il vient d'être question possèdent exactement la composition indiquée.

Le carbonate sodico-potassique a une grande tendance à cristalliser; il s'effleurit facilement à l'air sec.

La forme des cristaux a été précédemment étudiée par M. Knop. M. de Zepharovich les a soumis à de nouvelles déterminations qui s'accordent avec celles de M. Knop.

1 partie de ce sel exige, pour se dissoudre, 0,75 parties d'eau à 13°,5 et 0,54 à 15°. La densité de cette dernière solution est égale à 1,36571.

Lorsqu'on cherche à faire cristalliser de nouveau ce sel dans l'eau pure, il éprouve une décomposition; une partie du carbonate de po-asse reste dans les eaux-mères; aussi ne réussit-on à opérer cette tnouvelle cristallisation qu'en employant une solution de carbonate de potasse pour dissoudre le sel double.

La facilité avec laquelle ce sel cristallise à l'état de pureté peut être utilisée pour l'obtenir et l'employer à la désagrégation de minéraux pour lesquels on se sert généralement d'un mélange de carbonate de potasse et de soude.

Sur les phosphates de thallium, par **M. LAMY** (1).

Dans un mémoire présenté, en 1862, à l'Académie des sciences (2), l'auteur avait annoncé que le thallium formait avec l'acide phosphorique un phosphate soluble. M. Crookes (3), qui a répété une partie des expériences de M. Lamy, a contesté l'exactitude de ce fait.

L'auteur a repris l'étude des phosphates de thallium. Il a obtenu :

Un phosphate neutre, $PhO^5,2TlO,HO + Aq$.

Un phosphate acide, $PhO^5,TlO,2HO$.

Un phosphate basique, $PhO^5,3TlO$.

Un pyrophosphate neutre, $PhO^5,2TlO$.

Un pyrophosphate acide, PhO^5,TlO,HO.

Un métaphosphate, PhO^5,TlO.

Tous ces sels sont blancs, pour la plupart très-solubles dans l'eau et

(1) *Comptes rendus*, t. LX, p. 741 (1865).

(2) Voir. *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., t. LXVII, p. 385. — *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 291 (1862), et *Bulletin de la Société chimique*, t. V, p. 81 (1863).

(3) *Journal of the Chemical Society*, 2e sér., t. II (1864), et *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 404 (1862).

insolubles dans l'alcool. Ils sont précipités de leur dissolution par l'acide chlorhydrique et même par l'acide azotique lorsque la dissolution n'est pas trop étendue; ils donnent un précipité blanc de phosphate tribasique par les alcalis et ne sont point troublés par les carbonates alcalins. En présence de ces carbonates, ils cessent même de précipiter par les alcalis.

Le phosphate, $PhO^5,2TlO,HO + Aq$, alcalin au papier, s'obtient en saturant l'acide phosphorique trihydraté sirupeux par le carbonate de thallium; il faut amener la dissolution du phosphate à l'état sirupeux pour qu'elle puisse déposer des cristaux; c'est donc un sel très-soluble. Par la chaleur, il peut perdre toute son eau et fond en une masse vitreuse qui est le phosphate $PhO^5,2TlO$. Le phosphate cristallisé ordinaire, à 1 équivalent d'eau de constitution, peut perdre son équivalent d'eau de cristallisation et devenir $PhO^5,2TlO,HO$; il est alors moins soluble, comme cela arrive pour le protoxyde de thallium déshydraté. Le phosphate acide s'obtient en ajoutant au sel précédent de l'acide phosphorique; il est très-soluble et cristallise en lames nacrées. La chaleur peut le transformer en pyrophosphate acide, puis en métaphosphate.

Le phosphate $PhO^5,3TlO$ est très-peu soluble, il fond au rouge sombre et cristallise par le refroidissement; on l'obtient sous forme de précipité en versant de l'ammoniaque dans une dissolution de

$$PhO^5,2TlO,HO.$$

Il existe des arséniates de thallium solubles offrant les caractères des phosphates correspondants. En terminant, M. Lamy insiste sur le rang du thallium dans la classification des métaux et se croit de plus en plus autorisé à le rapprocher des métaux alcalins, contrairement à l'opinion de M. Crookes.

Sur l'extraction de l'indium, par M. WESELSKY (1).

Pour extraire l'indium des blendes de Freiberg, on traite celles-ci, après les avoir lavées et grillées, par 10 parties d'acide chlorhydrique et 1 partie d'acide azotique; la liqueur, séparée de la silice et du soufre mis en liberté, est ensuite étendue d'eau et additionnée de carbonate de soude jusqu'à ce qu'il commence à se produire un précipité. On porte ensuite la liqueur à l'ébullition avec de l'hyposulfite de soude tant qu'il se dégage de l'acide sulfureux et jusqu'à ce que le précipité

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIV, p. 443 (1865). N° 7.

floconneux, d'abord jaunâtre, soit devenu noir. La liqueur renferme alors, outre la totalité du fer et du zinc, de petites quantités d'arsenic, de cuivre et une partie de l'indium; le précipité noir est formé de sulfures d'arsenic, de cuivre, de plomb, etc., et renferme, en outre, le reste de l'indium.

Lorsque la liqueur est refroidie on y ajoute, sans qu'il soit nécessaire de la filtrer, un excès de carbonate de baryte et on abandonne le tout pendant 12 heures. Le dépôt renferme alors, outre les sulfures, tout l'indium et l'excès de carbonate de baryte; on le lave autant que possible à l'abri de l'air et on le traite par l'acide chlorhydrique étendu. Pour se débarrasser des sulfures entrés en dissolution on fait passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré et on précipite la baryte par l'acide sulfurique. On précipite ensuite l'oxyde d'indium par le carbonate de baryte. Il est ainsi séparé d'un peu de zinc et de fer.

Il paraît que dans des circonstances convenables, d'après l'auteur lui-même, l'indium peut être entièrement précipité par l'hyposulfite de soude; le traitement par le carbonate de soude serait alors inutile.

Sur quelques combinaisons du cobalt, par M. W. SCHULTZE (1).

Par l'action d'un sulfite alcalin (de potasse ou de soude) sur l'hydrate de sesquioxyde de cobalt, il se forme, d'après M. Geuther, des sulfites doubles de cobalt et de potasse (ou de soude). Pour préparer ces composés, on fait bouillir l'hydrate de sesquioxyde de cobalt, encore humide, avec une solution concentrée, neutre ou légèrement alcaline, de sulfite de potasse ou de soude; on laisse reposer la liqueur, on la décante et on traite le dépôt par une nouvelle solution de sulfite alcalin; cette opération est répétée 3 ou 4 fois. Le dépôt que l'on obtient finalement constitue le sel double.

Le sulfite double de potasse et de sesquioxyde de cobalt est amorphe, peu soluble dans une solution aqueuse d'acide sulfureux ou d'acide chlorhydrique; une dissolution concentrée de potasse le décompose. A l'air il noircit, l'eau ne l'altère pas. L'analyse conduit à la formule :

$$KO,SO^2 + Co^2O^3, 2\ ^3/_4\ SO^2;$$

probablement le produit sur lequel on avait opéré n'était pas pur; c'était peut-être aussi un mélange de deux sels différents.

(1) *Chemical Centralbl.*, 1865, p. 444. — *Zeitschrift für Chemie*, 1865, p. 89.

Le sel de soude correspondant est analogue au sel de potasse ; il est pourtant un peu plus stable et peut être desséché à 100°. L'analyse a indiqué pour ce corps la composition :

$$NaO,SO^2 + Co^2O^3, 2SO^2$$

Avec l'oxyde de nickel Ni^2O^3, l'acide sulfureux ne donne pas de sels doubles analogues à ceux de cobalt ; par l'action d'un sulfite alcalin, l'oxyde est simplement réduit à un degré d'oxydation inférieure.

En faisant réagir un sulfite alcalin neutre sur le sulfite de protoxyde de cobalt ou sur le chlorure de cobalt, on obtient les sels correspondants de protoxyde ; on peut encore les préparer en faisant bouillir l'hydrate de protoxyde de cobalt avec une solution acide d'un sulfate alcalin. Le sel de potasse se présente sous forme de petits cristaux d'un rose pâle, insolubles dans l'eau, solubles dans l'acide chlorhydrique ; au contact de l'air ils noircissent par un effet d'oxydation ; aussi faut-il les conserver sous l'eau. La potasse caustique concentrée décompose ses cristaux ; leur formule est :

$$KO,SO^2 + CoO,SO^2.$$

Le sel de soude $NaO,SO^2 + 3\,[CoO,SO^2]$ est analogue au sel de potasse ; il est seulement d'un rouge plus foncé et n'est pas cristallin.

Si l'on fait bouillir pendant un certain temps de l'hydrate de sesquioxyde de cobalt avec une dissolution concentrée de soude, il se dissout en partie en produisant une belle coloration bleue. Par son exposition à l'air, la liqueur dépose de l'hydrate de sesquioxyde de cobalt. Cette solution bleue ne serait donc pas, comme l'avait supposé M. Winckler (1), de l'oxyde CoO^3, mais bien une dissolution d'hydrate de cobalt dans la lessive alcaline.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Sur la kalicine, nouvelle espèce minérale, par **M. F. PISANI** (2).

L'auteur a rencontré dans la belle collection de M. Adam, avec l'étiquette *carbonate de potasse*, un sel inaltérable à l'air : l'analyse a dé-

(1) *Chemical Centralblatt*, 1864, p. 827, et *Bulletin de la Société chimique*, nouv, série, t. II, p. 278 (1864).

(2) *Comptes rendus*, t. LX, p. 918 (1865).

montré que ce sel est du *bicarbonate de potasse pur* correspondant à la formule du bicarbonate des laboratoires :

$$KO,2CO^2,HO.$$

Ce minéral a été trouvé en Suisse, à Chypis, dans le Valais, sous un arbre mort; c'est donc une substance de formation moderne comme la struvite. Elle se présente sous forme d'agrégats composés de petits cristaux translucides, jaunâtres, dans la masse desquels on voit des débris de fibres de bois. L'auteur propose de désigner ce minéral sous le nom de *kalicine*.

Sur la limonite pisolitique d'Iwaro, par M. F. PISANI (1).

Cette limonite, à laquelle on attribue une origine météorique, a été trouvée à Iwaro, près du lac d'Oedenburg, en Hongrie; elle constitue des grains à structure concentrique de 4 à 10 millimètres de diamètre. Sa couleur est d'un brun jaunâtre; sa poussière est brune; dans le matras, elle donne de l'eau et se dissout dans l'acide chlorhydrique avec dégagement de chlore en laissant un résidu siliceux et argileux.

M. Redtenbacher, qui a fait l'analyse de cette limonite, y a trouvé du sable, des oxydes de fer et de manganèse, et de l'eau avec un peu d'alumine et de carbonate de chaux. M. Pisani a repris cette analyse et a trouvé des nombres très-rapprochés de ceux de M. Redtenbacher, mais il y a de plus démontré la présence du cobalt et du nickel.

Voici les résultats de l'analyse de l'auteur :

Sable argileux	58,90
Peroxyde de fer	11,00
Oxyde de manganèse	10,10
Oxydes de cobalt et de nickel	0,85
Alumine	3,70
Carbonate de chaux	1,45
Magnésie	0,72
Eau	13,06
	99,78

Le cobalt est en quantité relativement plus grande que le nickel.

Sur les oxychlorures de cuivre hydratés du Cornouailles, par M. CHURCH (2).

Parmi les minerais du Cornouailles, M. Church a récemment trouvé un oxychlorure de cuivre hydraté différant de l'atakamite. Cet oxychlo-

(1) *Comptes rendus*, t. LX, p. 919.
(2) *Journal of the Chemical Society*. Mars 1865. p. 77.

rure se présente en croûtes minces d'un bleu clair tirant légèrement sur le vert (bleu turquoise); il est formé de petits globules qui, au microscope, prennent l'apparence botryoïdale. La dureté de ce corps est voisine de 3; sa densité est 3,5 environ. Il est insoluble dans l'eau, mais aisément soluble dans les acides et dans l'ammoniaque; à 100°, il perd de l'eau, verdit et devient semblable à l'atacamite.

L'analyse de ce minéral fournit des nombres qui se rapprochent beaucoup de la formule

$$CuCl,4CuH^2O^2,4Aq.$$

On sait que l'atacamite est représentée par $CuCl,3CuH^2O^2,Aq$. M. Church fait remarquer que l'étude des composés qui précèdent vient corroborer cette règle générale que les sels cuivriques sont d'autant plus bleus qu'ils sont plus hydratés.

Sur quelques sous-sulfates de cuivre hydratés du Cornouailles, par M. CHURCH (1).

Peu de temps après avoir découvert la langite $(CuO)^4SO^3 + 3Aq$, M. Maskelyne annonca avoir trouvé, dans la même localité du Cornouailles, un autre sous-sulfate de cuivre qu'il nomma la *lyellite*. M. Pisani a récemment analysé ce même minéral, et a proposé pour lui le nom de *devilline* (2); M. Church croit que le nom de *lyellite*, ayant la priorité, doit être conservé. L'analyse qu'il a faite du minéral établit d'ailleurs entre la formule qu'il propose et celle de M. Pisani une notable différence. M. Pisani ayant trouvé dans ce minéral 2,77 de fer, lui avait assigné la formule

$$(CuO,CaO,FeO)^4SO^3 + 3Aq.$$

Suivant M. Church, la présence du fer est accidentelle, et l'on peut s'en débarrasser en séparant mécaniquement le minéral des impuretés qui le souillent; la véritable formule devient alors

$$(CuO)^5CaO,(SO^3)^2 + 6Aq.$$

Au reste, lorsqu'on fait abstraction du fer, les nombres de M. Church concordent avec ceux de M. Pisani.

On a récemment trouvé dans le Cornouailles un minéral ayant tous les caractères de la brochantite. M. Pisani a analysé ce minéral; l'auteur l'a analysé également. On a proposé jusqu'ici diverses formules

(1) *Journal of the Chemical Society*. Mars 1865, p. 83.

(2) Voyez dans ce *Bulletin*, nouvelle série, t. III, p. 286 et 422 (1865).

pour la brochantite; ces formules oscillent toujours entre les deux suivantes :

$$(CuO)^3SO^3 + 2Aq.$$
$$(CuO)^4SO^3 + 3Aq.$$

D'après M. Church, c'est une formule intermédiaire qu'il faut choisir :

$$(CuO)^{7}2SO^3 + 5Aq.$$

Les analyses de M. Church et celles de M. Pisani s'accordent assez bien avec cette formule, mais M. Maskelyne a récemment publié l'analyse d'un minéral qu'il nomme *warringtonite*, dont la composition se rapporte à celle qui correspond à d'anciennes analyses de la brochantite. Aussi peut-on supposer que deux minéraux différents ont été désignés sous le même nom. M. Church croit qu'il est facile de distinguer, par ses caractères physiques, la brochantite de l'espèce désignée sous le nom de *warringtonite*.

M. Church a analysé également la langite; les nombres qu'il a obtenus offrent, avec ceux publiés par M. Warrington et par M. Pisani, une remarquable concordance; la formule de ce corps peut être considérée comme définitivement fixée; la langite

$$(CuO)^4SO^3,4HO$$

est donc une espèce minérale bien définie.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Procédé pour reconnaître l'acide borique en présence de l'acide tartrique, par M. BARFOED (1).

On sait que l'acide tartrique, lorsqu'il se trouve en présence de l'acide borique, ne précipite plus la potasse; l'auteur sépare ce dernier acide par le fluorure de potassium, il se forme du fluoborate de potasse; on ajoute un peu d'acide acétique, et la dissolution se comporte alors comme le ferait un mélange de tartrate alcalin, d'acétate de potasse et d'acide acétique.

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. II, 4e sér., p. 70.

Sur la présence du sulfate de soude anhydre dans l'acide sulfurique fumant, par **M. DIETZENBACHER** (1).

L'auteur a constaté dans l'acide sulfurique fumant la présence d'un sel qu'il a reconnu être du sulfate de soude anhydre et qui s'est précipité en traitant :

1° Par l'acide azotique bouillant : dépôt de cristaux en aiguilles au bout de quelques jours;

2° Par un courant de chlore : cristaux très-petits au bout de quelques jours;

3° Par l'eau régale : dépôt rapide de cristaux;

4° Par l'éther sulfurique : dépôt instantané de cristaux confus;

5° Même phénomène avec l'alcool;

6° Par l'eau : dépôt au bout de quelques jours.

De tous ces faits, on peut donc conclure que le sulfate de soude est à son maximum de solubilité dans l'acide de Saxe (ou dans l'acide fumant préparé au moyen du bisulfate de soude).

Sur une nouvelle méthode de dosage des alcalis, par **M. Hugo LASPEYRES** (2).

La méthode recommandée par l'auteur repose sur l'action réductrice que l'hydrogène exerce sur le chloroplatinate de sodium (3).

Si l'on a affaire à un silicate, on attaque celui-ci par l'acide fluorhydrique, puis on traite par l'acide sulfurique (en supposant qu'il soit inattaquable par l'acide chlorhydrique), et on transforme les sulfates, ainsi obtenus, en chlorures, en les traitant par le chlorure de baryum; après avoir séparé les terres et les terres alcalines, par les méthodes ordinaires, on évapore à sec et on calcine, dans un creuset de platine, le mélange des chlorures de potassium, de sodium et de magnésium dans le but de décomposer ce dernier en grande partie; on ne le décompose pas en entier parce qu'il est en partie combiné avec les chlorures alcalins à l'état de sel double et qu'il est indécomposable dans cet état par la chaleur, mais cela n'a aucune importance, puisque l'on ne se propose pas de séparer la magnésie quantitativement. On prolonge la calcination tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique. On reprend la masse calcinée par un peu d'eau; on filtre pour séparer la

(1) *Comptes rendus*, t. LXI, p. 126 (1865).

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIV, p. 193 (1865). N° 4.

(3) Voyez *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. II, p. 441 (1864).

magnésie insoluble; on évapore de nouveau la liqueur filtrée et on pèse le résidu, formé des chlorures alcalins contenant un peu de chlorure de magnésium. On dissout dans l'eau, on précipite par le chlorure de platine, on recueille le chloroplatinate de potassium qu'on lave à l'alcool éthéré, et on met la liqueur filtrée, renfermant les chloroplatinates de sodium et de magnésium, dans une fiole à long col; on l'évapore à sec, dans cette fiole, pour chasser tout l'alcool, puis on reprend par un peu d'eau et l'on remplit le ballon de gaz hydrogène, on le bouche et on l'abandonne à lui-même en l'agitant de temps en temps pour renouveler la surface, qui se recouvre peu à peu d'une pellicule de platine métallique; après une demi-heure ou une heure, la réduction est complète et la solution est devenue complétement incolore. En présence de l'alcool, cette réduction serait beaucoup plus lente, c'est pourquoi on procède à son expulsion préalable.

On filtre ensuite la liqueur acide, renfermant les chlorures de magnésium et de sodium (et même de lithium), et on précipite la magnésie par le phosphate de soude et l'ammoniaque. Du poids total des chlorures, de celui du chloroplatinate de potassium et de celui du pyrophosphate de magnésie, on déduit par différence le poids du chlorure de sodium. La quantité de magnésie précipitée à la fin est toujours très-faible, car sa séparation a eu lieu en grande partie lors de la calcination des chlorures.

Sur la séparation du potassium, du césium et du rubidium, par M. BEDTENBACHER (1).

La méthode indiquée par l'auteur repose sur la différence de solubilité des aluns de ces alcalis. Ces trois aluns sont assez solubles dans l'eau bouillante; mais à 17° il y a une grande différence de solubilité; tandis que 100 parties d'eau à cette température dissolvent 13,5 parties d'alun potassique, elles ne dissolvent que 2,27 parties d'alun de rubidium et 0,619 d'alun de césium.

Procédé pour reconnaître la présence du sublimé dans le calomel, par M. BONNEWYN (2).

Une lame de fer bien polie ne s'altère pas au contact du calomel, mais elle noircit lorsque celui-ci contient seulement 1/50000 de bichlorure de mercure.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIV, p. 442 (1865). N° 7.

(2) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. II, 4e sér., p. 79.

Séparation de la toluidine de l'aniline, par M. le doct. BRIMMEYR (1)

Toutes les méthodes proposées jusqu'à présent pour extraire la toluidine consistent soit dans la distillation fractionnée de la *benzine lourde* qui, entre 110 et 115°, fournit facilement du toluol, soit dans le traitement des *queues* d'aniline. Mais lorsqu'il s'agit d'extraire la toluidine de l'aniline du commerce, tous ces procédés sont trop compliqués et d'une application trop difficile pour qu'ils puissent être employés avec avantage.

Le docteur Brimmeyr propose la méthode suivante, qui lui a donné des résultats satisfaisants chaque fois que l'aniline ne contenait pas moins de 10 p. $^0/_0$ de toluidine :

La portion recueillie, par une double distillation fractionnée, entre 195 et 205°, est traitée par une demi-partie d'acide oxalique et 4 parties d'eau ; on chauffe à l'ébullition et jusqu'à complète dissolution de l'aniline. Aussitôt que la liqueur est devenue claire, on la laisse refroidir jusqu'à 80°, tout en l'agitant continuellement, puis on décante rapidement le liquide surnageant l'oxalate de toluidine, qui s'est déposé au fond du vase et que l'on exprime aussi rapidement que possible.

On décompose l'oxalate en le faisant bouillir avec de l'eau ammoniacale à laquelle on ajoute autant d'alcool qu'il en faut pour produire une solution claire. Par le refroidissement, la toluidine se sépare en grands feuillets incolores; les eaux-mères, qui ne retiennent que quelques traces de toluidine, peuvent être employées pour traiter de nouvelles quantités d'oxalate.

Sur l'extraction des alcaloïdes, par M. Ferd. MAYER (2).

L'emploi de l'iodomercurate de potassium pour la précipitation des alcaloïdes, et, dans certaines circonstances, celui du bromure ou du cyanure de mercure est préférable à celui de l'acide phosphomolybdique ou de l'acide phosphotungstique, quoiqu'il ne soit pas aussi délicat, mais il est beaucoup moins coûteux et a surtout l'avantage de ne pas introduire d'ammoniaque dans le précipité.

Pour appliquer cette méthode à un extrait, on peut opérer soit sur la décoction aqueuse, soit sur l'extrait obtenu en traitant la matière

(1) Dingler, *Polytechn. Journal*, t. CLXXVI, p. 461.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIII, p. 236. Février 1865.

première par l'alcool fort et acidulé et repris par l'eau; cette décoction aqueuse renferme de la chlorophylle, des matières grasses et des résines, qui sont précipitées par le réactif mercuriel en même temps que les alcaloïdes, mais qu'on peut facilement en séparer, après avoir mis ces derniers en liberté.

Pour extraire les alcaloïdes de leur précipité mercuriel, l'auteur préfère à l'emploi des sulfures celui d'une solution alcaline de protoxyde d'étain, qui a la propriété de précipiter tout le mercure à l'état métallique.

Les précipités que forment les alcaloïdes avec la solution de bichlorure de mercure dans l'iodure de potassium, légèrement acidulée, varient dans leur composition; ils sont presque tous insolubles dans l'eau, pulvérulents; quelques-uns sont résineux, d'autres gélatineux. On broie ces précipités dans un mortier avec une petite quantité d'une solution limpide de protochlorure d'étain, puis on y ajoute une solution du même sel dans la potasse ou dans la baryte; lorsque la réduction du mercure est complète, on agite la dissolution avec de l'éther ou du chloroforme, si les alcaloïdes auxquels on a affaire sont solubles dans ces dissolvants. S'ils n'y sont pas solubles, on ajoute du bicarbonate de soude en dissolution au mélange, et on traite la bouillie ainsi obtenue par l'alcool fort. Les alcaloïdes peuvent ensuite être extraits de leur solution éthérée ou alcoolique par les moyens ordinaires.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur un nouveau carbure d'hydrogène, le valérylène, par M. E. REBOUL (1).

Le bromure brut de valérylène (2) (mélange de di- et de tétrabromure), est vivement attaqué par la potasse alcoolique. En distillant et en ajoutant de l'eau au produit distillé, on précipite une huile lourde dont on peut extraire :

1° Un liquide bouillant entre 170 et 175°, consistant en dibromure de valérylène $C^{10}H^8Br^2$, avec un peu d'un corps $C^{10}H^8Br(C^4H^5O^2)$ qui

(1) *Comptes rendus*, t. LX, p. 803 (1865).

(2) Voir *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. I, p. 463, et t. II, p. 203 (1864).

peut être considéré comme dérivant du valérylène par la substitution de l'*oxéthylè* au brome. Ce dernier produit est le plus abondant.

2° Un carbure bouillant entre 125 et 130° qui est le valérylène bromé

$$C^{10}H^7Br.$$

3° Une petite quantité d'un liquide léger, mobile, passant de 45° à 50°.

Ce liquide constitue un hydrocarbure nouveau $C^{10}H^6$, que l'auteur appelle le *valylène*. Il est mélangé d'une petite quantité de valérylène.

Dans la réaction de la potasse, le tétrabromure de valérylène

$$C^{16}H^8Br^4$$

(qui donne les mêmes produits que le bromure brut), perd d'abord Br^2 et se change en dibromure; à son tour celui-ci est détruit et de trois manières différentes.

Ainsi on a :

$$[1°]\quad C^{10}H^8Br^2 - HBr = \underset{\text{Valérylène bromé.}}{C^{10}H^7Br.}$$

$$[2°]\quad C^{10}H^8Br^2 - 2HBr = \underset{\text{Valylène.}}{C^{10}H^6.}$$

$$[3°]\quad C^{18}H^8Br^2 - Br^2 = \underset{\text{Valérylène.}}{C^{10}H^8.}$$

Enfin les éléments de l'alcool interviennent dans la réaction, et un ou deux atomes de brome semblent disparaître et être remplacés par une fois ou deux fois le résidu $C^4H^5O^2$.

Valérylène bromé ($C^{10}H^7Br$). — Ce corps bout de 125 à 130°; il se combine au brome à une basse température, en donnant du bibromure et du tétrabromure.

Agité avec le protochlorure de cuivre ammoniacal, il donne un corps solide jaune foncé. La réaction est exprimée par l'équation :

$$C^{10}H^7Br + 2Cu^2O = C^{10}H^5Cu^2 + Cu^2Br + 2HO.$$

La réaction diffère donc de celle qu'on observe pour l'acétylène bromé, qui donne l'acétylène cuivreux C^4HCu^2, tandis que le valérylène bromé donne le composé cuivreux, non du valérylène, mais bien du valylène, qui en diffère par H^2 en moins.

Valylène cuivreux et valylène. — Le même composé jaune prend aussi naissance par l'action directe du protochlorure de cuivre ammoniacal sur le valylène brut, ce qui fournit un moyen de le séparer du valérylène mélangé.

Le corps jaune, lavé par décantation à l'eau ammoniacale, puis avec un peu d'alcool et séché ensuite, présente les propriétés suivantes :

Chauffé, il se décompose brusquement avec résidu charbonneux. Il s'enflamme au contact du brome; l'acide azotique fumant, le décompose avec incandescence. Sa composition correspond à $C^{10}H^5Cu^2$, plus des quantités variables de Cu^2O, Cu^2Cl ou Cu^2Br, suivant son mode de préparation.

L'azotate d'argent ammoniacal donne avec le valylène un précipité blanc analogue au composé cuivreux par ses propriétés.

Traité par l'acide chlorhydrique étendu et en excès aussi faible que possible, le valylène cuivreux fournit le valylène pur $C^{10}H^6$, qui distille lorsqu'on chauffe. Le valylène est un liquide léger, mobile; il bout vers 50° degrés; son odeur est alliacée et cyanhydrique. Il est *hexatomique;* traité par le brome dans un mélange réfrigérant, il donne, entre autres produits, le composé cristallisé

$$C^{10}H^6Br^6.$$

L'auteur fait remarquer que la propriété d'échanger un atome d'hydrogène H contre Cu^2 ou Ag, n'appartient pas exclusivement à la série $C^{2n}H^{2n-2}$ qui renferme l'acétylène; car le valylène, qui est de la série $C^{2n}H^{2n-4}$, possède également cette propriété, que le valérylène de la série $C^{2n}H^{2n-2}$ ne possède pas.

Sur le xylène, par **MM. F. BEILSTEIN, A. WAHLFORSS et L. ROESLER** (1).

Les recherches des auteurs ont pour résultat de démontrer que le xylène n'est pas identique avec l'éthyle-phényle, comme auraient pu le faire supposer les travaux de MM. Fittig et Tollens (2), qui ont prouvé l'identité parfaite du toluène et du méthyle-phényle.

Pour préparer le xylène pur on s'est servi d'huile de pétrole purifiée par des traitements alternatifs par l'acide sulfurique et par une lessive de soude, en rectifiant ensuite sur du sodium. On a recueilli le produit passant à 141° centigrades. Ce liquide renferme du xylène, un hydrocarbure appartenant à la série du gaz des marais et bouillant entre 151 et 153° centigrades et des traces d'une terpine.

Par l'acide sulfurique, qui dissout seulement le xylène, on se débarrasse de ces hydrocarbures et on obtient, en soumettant l'acide

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. CXXXIII, p. 32. [Nouv. sér., t. LVII.] Janvier 1865.

(2) *Bulletin de la Société chimique,* nouvelle série, t. III, p. 132 (1865).

sulfoxylénique à la distillation sèche, du xylène pur, bouillant à 139° centigrades et dont la densité est 0,8668 à 21° centigrades.

Acide sulfoxylénique. — On fait dissoudre du xylène bouillant à 141° dans un égal volume d'acide sulfurique fumant; au bout de quelques jours on enlève la couche inférieure qu'on mélange avec de l'eau et qu'on neutralise avec du carbonate de baryte. La dissolution évaporée donne de petits cristaux de *sulfoxylénate de baryte* dont la composition est exprimée par la formule

$$C^8H^9BaSO^3 + \frac{1}{2}H^2O.$$

Ce sel se présente sous la forme de petites lames brillantes; il est assez soluble dans l'eau, ne s'altère pas à l'air, mais perd son eau de cristallisation dans une atmosphère desséchée par l'acide sulfurique.

On obtient le *sulfoxylénate de chaux* en neutralisant l'acide sulfoxylénique par le carbonate de chaux. Ce sel est très-soluble dans l'eau et ne renferme pas d'eau de cristallisation.

Le *sulfoxylénate de plomb,* préparé d'une manière analogue, est un sel très-soluble dans l'eau.

Le *sulfoxylénate de cuivre* se produit par la double décomposition du sulfoxylénate de baryte et du sulfate de cuivre employés à équivalents égaux. Il est très-soluble dans l'eau et se dépose sous forme de cristaux brillants d'un vert clair dans une dissolution alcoolique qu'on soumet à l'évaporation.

On prépare l'*acide sulfoxylénique* en décomposant le sel de plomb par l'hydrogène sulfuré. Il cristallise et est très-soluble dans l'eau. Distillé avec précaution, il régénère du xylène.

Produits d'oxydation du xylène. — Le xylène se transforme en acide téréphtalique par oxydation, en vertu de l'équation suivante :

$$C^8H^{10} + O^6 = C^8H^6 + 2H^2O.$$

Pour 100 grammes de xylène il convient de prendre 400 grammes de bichromate de potasse et 550 grammes d'acide sulfurique étendu du double de son volume d'eau. On fait bouillir pendant plusieurs jours jusqu'à réduction complète de l'acide chromique. On ajoute de l'eau et on distille pour chasser le xylène qui se volatilise avec la vapeur d'eau. On filtre le résidu, on le dissout dans du carbonate de soude et on précipite la dissolution très-étendue par l'acide chlorhydrique. Après avoir répété 2 à 3 fois cette opération, le précipité consiste en acide téréphtalique pur. Ce procédé de préparation de l'acide téréphtalique est simple et devra être préféré à tout autre. Distillé dans

une atmosphère d'acide carbonique, l'acide téréphtalique se sublime en cristaux hémitropes caractéristiques.

Le chlorure téréphtalique donne avec l'alcool le téréphtalate éthylique cristallisé.

Térephtalate d'ammoniaque $C^8H^4(AzH^4)^2O^4$. — On l'obtient sous forme de petits cristaux brillants en faisant dissoudre l'acide téréphtalique dans un excès d'ammoniaque concentrée et en faisant évaporer lentement.

Téréphtalate de chaux $C^8H^4Ca^2O^4 + 3H^2O$. — On précipite une dissolution concentrée de téréphtalate d'ammoniaque par le chlorure de calcium. Ce sel est peu soluble dans l'eau froide.

Téréphtalale de baryte $C^8H^4Ba^2O^4 + 4H^2O$. — On le prépare par précipitation comme le sel précédent, et on le purifie en le faisant cristalliser dans l'eau. Par une évaporation lente on obtient de petites tables groupées en étoiles. Ce sel perd son eau de cristallisation à 150° centigrades et peut être chauffé jusqu'au delà de 250° sans se décomposer.

Action de l'acide azotigue sur le xylène. — On peut facilement remplacer H par AzO^2 dans le xylène. Lorsqu'on ajoute de l'eau à du xylène dissous dans l'acide azotique fumant, il se dépose une huile lourde qui est du *mononitroxylène;* après quelque temps il se sépare des cristaux de *dinitroxylène.* Le mononitroxylène n'est pas volatil sans décomposition; on le purifie en distillant le mélange de mono- et de dinitroxylène avec de l'eau. Le mononitroxylène est entraîné, dans ce cas, avec les vapeurs aqueuses et on l'obtient sous forme d'une huile jaune plus dense que l'eau.

L'un et l'autre composé, traités par un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique, donnent du *trinitroxylène* qui cristallise dans une dissolution alcoolique et dont le point de fusion est à 177° centigr. (1).

En traitant le trinitroxylène par le sulfhydrate d'ammoniaque on forme la *dinitroxylidine* $C^8H^7(AzO^2)(AzH^2)$, combinaison neutre, et la *nitroxylène-diamine* $C^8H^7(AzO^2)(AzH^2)^2$ (2).

Action du brome sur le xylène. — Pour préparer le xylène mono-

(1) Il est identique, comme l'a déjà fait remarquer M. H. Müller, avec le trinitropétrole décrit par MM. Bussenius et Eisenstück (*Répertoire de Chimie pure*, t. II, p. 176. 1860). Le point de fusion donné par ces chimistes est 169° centigr., mais leur produit n'était pas pur.

(2) Ces composés sont identiques avec les dérivés correspondants du trinitropétrole. La dinitroxylidine n'est autre chose que *la base jaune* décrite par MM. Bussenius et Eisenstück et à laquelle ils attribuent la formule.

$$C^{18}H^{10}Az^3O^9.$$

bromé on ajoute de l'eau au xylène et après avoir refroidi le mélange, on y fait tomber du brome goutte à goutte.

Pour 60 grammes de xylène on prend 100 grammes de brome, on agite le mélange. Après quelques jours, on sépare l'huile et on la soumet à la distillation avec une grande quantité d'eau. Il se volatilise d'abord du xylène. Lorsque le produit volatilisé devient plus dense que l'eau, on change de récipient et on obtient du xylène monobromé pur, qui est un liquide incolore d'une densité de 1,335 à 21° centigrades. Il excite le larmoiement par son odeur irritante, surtout à une température élevée. Il bout à 212° centigrades sans se décomposer notablement.

Sur un hydrate cristallisé d'alcool phénylique, par M. CALVERT (1).

M. Calvert a observé, il y a quelque temps, que lorsque quatre parties d'acide phénique ont été agitées avec une partie d'eau et qu'on expose le tout à la température de 4° centigrades, les parois du vase dans lequel l'opération est faite se recouvrent de beaux cristaux blancs dont la forme est celle de prismes à six pans. L'analyse a démontré que cette substance est du bihydrate de phényle $C^{12}H^5O,2HO$, c'est-à-dire de l'alcool phénylique $C^{12}H^6O^2$ qui a absorbé 1 équivalent d'eau. Cet hydrate fond à 16°; chauffé au-dessus de 100°, il se déshydrate peu à peu, jusqu'à ce que la température atteigne 187°, c'est-à-dire le point d'ébullition de l'alcool phénylique.

De même que l'hydrate de phényle ordinaire, ce bihydrate est neutre au papier de tournesol; cette neutralité a conduit M. Calvert à faire quelques essais dans le but de savoir si ce corps devait être considéré comme un acide, comme un alcool, ou comme un corps analogue à la glycérine.

En mettant, dans des instruments gradués, des quantités progressivement croissantes d'alcool phénylique en contact avec des solutions de plus en plus concentrées de potasse, M. Calvert a reconnu que la quantité de matière dissoute, toujours très-petite, n'est, dans aucun cas, proportionnelle à la concentration de la liqueur alcaline, ce qui devrait avoir lieu si l'alcool phénylique jouait réellement le rôle d'un acide. De même, après avoir mélangé une certaine proportion d'alcool phénylique avec une lessive alcaline, M. Calvert a soumis le tout à la distillation et a reconnu que 98 p. $^0/_0$ de la matière

(1) *Journal of the Chemical Society*. Mars 1865, p. 66.

passaient dans le récipient; 2 p. % seulement restaient dans la cornue et se trouvaient changés en matières résineuses.

Les traités de chimie établissent qu'on obtient l'acide phénique ou carbolique en traitant les huiles de houille, recueillies entre 150 et 200° centigrades, par une solution de potasse, et recueillant la masse cristalline qui se produit alors et qui paraît être du phénate de potasse. M. Calvert a répété l'expérience avec de l'hydrate de phényle pur; il a de même obtenu une masse cristalline, mais celle-ci, débarrassée par la pression de l'alcali interposé mécaniquement, s'est montrée formée de cristaux d'hydrate de phényle sensiblement pur et ne contenant qu'une trace de potasse.

L'acide phénique absorbe énergiquement le gaz ammoniac, mais il ne se forme aucune combinaison, et il suffit de chauffer pour que toute l'ammoniaque s'échappe à l'état de pureté.

Les hydrates de phényle, chauffés avec de l'oxyde de plomb, le dissolvent; on obtient par le refroidissement un composé solide; celui-ci, débarrassé par le lavage de l'acide en excès, correspond à la formule :

$$C^{12}H^{6}O^{2} + 2PbO.$$

Mais si l'on recueille les précipités formés, en ajoutant du sous-acétate de plomb aux deux hydrates de phényle, on reconnaît qu'en faisant varier les proportions de sous-acétate, la composition de ces précipités varie elle-même. D'ailleurs ceux-ci sont décomposés par des lavages prolongés et perdent une forte proportion d'hydrate de phényle.

Enfin, l'acide phénique ou hydrate de phényle ne décompose pas les carbonates, même sous l'influence de la chaleur.

De ces expériences, M. Calvert conclut que le corps désigné sous le nom d'hydrate de phényle, d'alcool phénylique, d'acide phénique ou carbolique n'est pas un acide, mais un corps neutre que l'on doit considérer comme un alcool.

Recherches synthétiques sur les éthers, par **MM. E. FRANKLAND** et **B. F. DUPPA** (1).

Lorsqu'on soumet l'iodure de méthyle à l'action successive du sodium en présence de l'éther acétique, les produits principaux de la réaction sont deux liquides éthérés qu'on peut représenter par (2)

$$\left.\begin{matrix}CO''\\C^{4}H^{7}\\C^{2}H^{5}\end{matrix}\right\}O^{2} \quad \text{et} \quad \left.\begin{matrix}CO''\\C^{5}H^{9}\\C^{2}H^{5}\end{matrix}\right\}O^{2}.$$

(1) *Comptes rendus*, t. LX, p. 853 (1865).

(2) C = 12; O = 16; H = 1.

Traités par l'eau de baryte, ces corps donnent naissance à du carbonate de baryte, à de l'alcool et à deux nouveaux produits éthérés dont les formules correspondent à :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^7 \\ H \end{matrix}\right\} O \quad \text{et} \quad \left.\begin{matrix} C^5H^9 \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

Avec l'iodure d'éthyle et le sodium, on obtient des résultats analogues (1).

Synthèse de l'acide butyrique. — Le sodium, chauffé doucement au contact de l'éther acétique, se dissout graduellement avec dégagement d'hydrogène. Le liquide, en se refroidissant, se prend en une masse cristalline qui s'échauffe lorsqu'on la mêle avec de l'iodure d'éthyle, avec production d'iodure de sodium en abondance. La réaction, pour être complète, exige l'emploi d'un digesteur chauffé pendant quelques heures à 100°.

En distillant le produit brut ainsi obtenu avec de l'eau, on observe à la surface du liquide condensé une couche d'un liquide éthéré. Ce liquide, desséché, est soumis à la distillation pour séparer d'abord l'éther et l'éther acétique. On obtient particulièrement un liquide bouillant entre 118 et 122°, et un autre bouillant entre 150 et 157°. On les purifie par l'eau de baryte bouillante.

Les points d'ébullition deviennent alors 119° pour le premier liquide et 151° pour le second.

Le premier correspond, par sa composition et par ses propriétés principales à l'éther butyrique (2) :

$$C\left\{\begin{matrix} C^3H^7 \\ O \\ OC^2H^5 \end{matrix}\right.$$

La production de l'éther butyrique par les réactions précédentes est exprimée par les équations :

$$2\left\{C\left\{\begin{matrix} C\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right. \\ O \\ OC^2H^5 \end{matrix}\right.\right. + 2\,Na = 2\left\{C\left\{\begin{matrix} C\left\{\begin{matrix} Na \\ H \\ H \end{matrix}\right. \\ O \\ OC^2H^5 \end{matrix}\right.\right. + H^2$$

Éther acétique. Éther sodacétique.

(1) Les auteurs font observer eux-mêmes que M. Geuther avait obtenu le corps

$$C^7H^{12}O^2$$

en faisant réagir le sodium sur l'iodure de méthyle et l'éther acétique, circonstance qu'ils n'ont connue que pendant le cours de leur travail.

(2) Les auteurs réservent encore la question d'identité absolue de l'acide butyrique qu'on peut retirer de cet éther avec l'acide butyrique de la fermentation.

et

$$\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{Na}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{array}\right.\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{OC^2H^5}\end{array}\right. + \left.\begin{array}{c}\mathrm{C^2H^5}\\ \mathrm{I}\end{array}\right\} = \mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C^2H^5}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{array}\right.\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{OC^2H^5}\end{array}\right. + \mathrm{NaI}.$$

Éther sodacétique. — Éther butyrique ou éthacétique.

On peut encore obtenir un éther butyrique renfermant, au lieu d'une molécule CH^3 deux molécules CH^3 de substitution. Les équations suivantes rendent compte des réactions :

$$\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{array}\right.\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{OC^2H^5}\end{array}\right. + 2\,\mathrm{Na} = \mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{Na}\\ \mathrm{Na}\\ \mathrm{H}\end{array}\right.\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{OC^2H^5}\end{array}\right.$$

Éther acétique. — Éther disodacétique.

puis

$$\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{Na}\\ \mathrm{Na}\\ \mathrm{H}\end{array}\right.\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{OC^2H^5}\end{array}\right. + 2\left\{\begin{array}{c}\mathrm{CH^3}\\ \mathrm{I}\end{array}\right. = \mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{CH^3}\\ \mathrm{CH^3}\\ \mathrm{H}\end{array}\right.\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{OC^2H^5}\end{array}\right. + 2\,\mathrm{NaI}.$$

Éther disodacétique. — Éther butyrique ou diméthacétique.

Ainsi un acide de la composition de l'acide butyrique peut être produit par trois procédés différents :

1° Par l'introduction du propyle dans l'acide carbonique; 2° par la substitution de l'éthyle à l'hydrogène; 3° par la substitution du méthyle à l'hydrogène dans l'éther acétique.

Les éthers obtenus par ces trois modes de réaction peuvent être représentés par les formules :

$$\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C^3H^7}\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{OC^2H^5}\end{array}\right. \qquad \mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C^2H^5}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{array}\right.\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{OC^2H^5}\end{array}\right. \qquad \mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{CH^3}\\ \mathrm{CH^3}\\ \mathrm{H}\end{array}\right.\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{OC^2H^5}\end{array}\right.$$

Éther propylcarbonique. — Éther éthacétique. — Éther diméthacétique.

Les auteurs reviendront sur la question de savoir si ces trois éthers sont absolument identiques ou seulement isomériques.

Synthèse de l'éther caproïque. — En faisant réagir l'iodure d'éthyle sur l'éther *disodacétique,* les auteurs ont obtenu l'*éther caproïque* ou *diéthacétique*

$$\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C^2H^5}\\ \mathrm{C^2H^5}\\ \mathrm{H}\end{array}\right.\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{OC^2H^5}\end{array}\right.$$

Il ne paraît pas certain que l'éther diéthacétique soit absolument identique avec l'éther caproïque, dont il possède la composition et plusieurs propriétés.

Sur un nouveau mode de production des acides anhydres et des éthers, par M. John BROUGHTON (1).

Le procédé nouveau imaginé par M. Broughton pour préparer directement les acides anhydres en les séparant de leurs combinaisons, consiste à chauffer le sel de plomb de ces acides avec du sulfure de carbone, de manière à obtenir, en même temps que l'anhydride, du sulfure de plomb et de l'acide carbonique.

Pour obtenir l'anhydride acétique, par exemple, l'auteur remplit, jusqu'au tiers, des tubes de verre résistants avec un mélange d'acétate de plomb desséché à 120° et de sulfure de carbone, et chauffe le tout dans un bain d'huile à la température de 165°, en continuant l'action pendant plusieurs jours avec la précaution d'ouvrir, chaque matin, les tubes scellés pour laisser échapper l'acide carbonique formé. On a

$$2(C^4H^3O^3,PbO) + CS^2 = C^8H^6O^6 + 2PbS + CO^2.$$

La réaction du sulfure de carbone peut être utilisée de trois manières différentes : 1° Pour produire les anhydrides au moyen des sels métalliques; 2° Pour obtenir des éthers composés en faisant réagir les anhydrides à l'état naissant sur l'alcool; 3° Pour isoler dans certains cas les anhydrides des radicaux électro-positifs, ou les éthers simples de certains alcools.

Pour vérifier la deuxième application de sa méthode, l'auteur a cherché à former un éther dont la préparation a été jusqu'ici considérée comme très-difficile; il a choisi l'acétate de phényle. Afin d'obtenir ce corps, il a introduit dans un tube scellé 20 gr. d'acétate de plomb finement pulvérisé, 3 gr. d'alcool phénylique et un grand excès de sulfure de carbone. Le tube scellé, chauffé à 170° cent., était ouvert chaque jour pour laisser échapper le gaz acide carbonique et éviter les explosions. L'opération terminée, les liquides ont été introduits dans une cornue, et l'alcool phénylique séparé en excès par distillation.

L'acétate de phényle ainsi obtenu est un liquide incolore, bouillant à 200° cent., d'une odeur forte et particulière. Sa densité = 1,074. Il jaunit à la longue; il est légèrement soluble dans l'eau qui ne le décompose pas, même à l'ébullition.

En terminant son mémoire, l'auteur annonce qu'il a entrepris des

(1) *Journal of the Chemical Society*. Janvier 1865, p. 21.

essais dans le but de réaliser la troisième réaction qu'il signale, et qu'en ce moment il cherche à préparer par ce moyen l'éther de l'alcool phénylique en partant du phénate de plomb.

Sur un nouveau mode de production de l'acide trichlorophénique, par M. Max VOGEL (1).

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans une solution aqueuse de sulfophénate de potasse, il se forme de l'acide trichlorophénique, du bisulfate de potasse et de l'acide chlorhydrique :

$$\left.\begin{matrix}KO\\C^{12}H^5O\end{matrix}\right\}S^2O^6 + 6\,Cl = HO,C^{12}\left.\begin{matrix}H^2\\Cl^3\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\}S^2O^6 + 3\,HCl.$$

La solution s'échauffe sous l'influence du chlore; il se forme un précipité blanc qui, outre l'acide trichlorophénique, renferme d'autres dérivés chlorés de l'acide phénique; lorsqu'on continue l'action du chlore, le précipité jaunit (par suite sans doute de la formation de chloranile).

Lorsqu'on évapore au bain-marie la liqueur filtrée, après l'avoir neutralisée par la chaux, et que l'on épuise le résidu sec par l'éther, on obtient un produit incristallisable. Lorsqu'on reprend par l'eau le résidu calcaire sec et qu'on précipite la chaux par l'acide oxalique, on obtient une liqueur qui, soumise à l'évaporation, dégage de l'acide chlorhydrique et abandonne à l'éther le même produit incristallisable qui constitue probablement un dérivé chloré de l'acide sulfophénique.

Sur l'acide aloétique, par M. C. FINCK (2).

L'auteur a obtenu l'acide *aloétique* en oxydant l'aloès du Cap par l'acide azotique; les acides chrysamique et picrique, qui se forment en même temps, sont séparés au moyen de l'acétate de potasse; on épuise la masse saline par l'eau froide (dans laquelle l'aloétate de potasse se dissout facilement); la solution est décomposée par l'acétate de baryte; par l'évaporation le sel de baryte se dépose en petits cristaux que l'on traite finalement par l'acide sulfurique étendu.

L'acide aloétique ainsi préparé constitue une poudre jaune, amorphe, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante,

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIV, p. 449 (1865). N° 8.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIV, p. 236. — *Centralblatt*, 1865, p. 490.

qu'elle colore en pourpre. Par l'addition d'un acide, cette dissolution devient jaune; neutralisée par une base, elle reprend sa couleur primitive. L'alcool dissout facilement l'acide aloétique. La saveur de cette dissolution rouge est très-amère; chauffé sur une lame de platine, cet acide détone. Sa composition est représentée par la formule :

$$C^{14}H^{2}Az^{2}O^{10} + HO \quad (1).$$

Il forme avec les bases alcalines et terreuses des sels solubles dans l'eau avec une coloration pourpre; avec les bases des métaux denses, l'acide aloétique forme plus difficilement des combinaisons qui sont pour la plupart insolubles.

L'acide azotique le convertit en acide chrysamique $C^{14}H^{2}AzO^{12}$, et si l'on continue l'action, en acide picrique $C^{12}H^{3}Az^{3}O^{14}$. Les sulfures alcalins produisent une liqueur violette et un précipité gélatineux qui, dissous dans l'eau bouillante, puis décomposé par l'acide acétique, donne un précipité amorphe, bleu foncé. Ce corps, desséché, se présente sous la forme d'une masse bleue à reflets cuivreux, ressemblant beaucoup à l'indigo; on peut le représenter par la formule :

$$C^{28}H^{8}Az^{2}O^{14}.$$

Action du cyanure de potassium sur l'acide chrysammique, par M. C. FINCK (2).

L'étude de l'action du cyanure de potassium sur l'acide trinitrophénique, faite par M. Hlasiwetz (3), a conduit l'auteur à examiner l'action de ce réactif sur l'acide chrysammique.

Si l'on ajoute 1 partie d'acide chrysammique à une solution de 2 parties de cyanure de potassium dans 12 à 15 parties d'eau, portée à 60°, le liquide s'échauffe assez fortement; il se produit de l'acide carbonique et de l'ammoniaque. Au bout de quelques heures, il se forme un dépôt cristallin que l'on recueille et qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante. Ces cristallisations ne réussissent facilement que si l'on précipite la solution, renfermant encore des impuretés, par du carbonate de potasse. La solution de ce sel de potasse se comporte ici comme l'isopurpurate de potasse, qui est aussi presque insoluble dans une solution concentrée de carbonate de po-

(1) Cette formule a été donnée par M. Mulder; M. Schunck a représenté l'acide par

$$C^{16}H^{14}Az^{2}O^{13}.$$

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIV, p. 229 (1865).

(3) *Ibid.*, t. CX, p. 28

tasse. Une petite quantité de ce sel de potasse, dissoute dans l'eau, produit une coloration d'un rouge violet foncé. Avec la soude, la potasse et l'ammoniaque, le nouvel acide forme des sels assez solubles dans l'eau et qu'il est facile d'obtenir à l'état cristallisé; la plupart de ses combinaisons avec les oxydes métalliques constituent des précipités cristallins d'un rouge foncé; quelques-uns sont solubles dans l'eau pure, mais beaucoup d'entre eux sont complétement insolubles. Lorsqu'on les chauffe, ils détonnent comme la poudre. Ces sels présentent les caractères suivants :

Sel de potasse $C^{18}H^2KAz^3O^{12}$. Sa dissolution d'un rouge violacé, soumise à l'évaporation, ne donne que difficilement des cristaux bien définis.

Sel d'ammoniaque $C^{18}H^6Az^4O^{12}$. Aiguilles vertes, moins soluble dans l'eau que le sel de potasse.

Sel de baryte $C^{18}H^2BaAz^3O^{12}$. Précipité cristallin fournissant, par la dessiccation, une masse d'un rouge brun qui, par le frottement, acquiert un éclat métallique; peu soluble dans l'eau.

Sel de chaux $C^{18}H^2CaAz^3O^{12}$. Analogue au sel de baryte.

Sel d'argent $C^{18}H^2AgAz^3O^{12}$. Précipité rouge brunâtre, soluble dans une grande quantité d'eau bouillante; par la dessiccation, donne une masse brune à reflets métalliques.

Sel de plomb $C^{18}H^2PbAz^3O^{12}$. Précipité rouge, volumineux, insoluble dans l'eau; desséché, il possède un aspect métallique.

De la solution des sels de potasse ou d'ammoniaque on peut précipiter l'acide libre $C^{18}H^3Az^3O^{12}$, au moyen d'acide azotique étendu. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool; lorsqu'il est sec, il possède un éclat métallique; chauffé sur une lame de platine, il détone sans laisser de résidu.

L'auteur nomme ce corps acide *chrysocyamique*, en raison de sa formation au moyen de l'acide chrysammique et du cyanure de potassium. L'équation de la réaction est la suivante :

$$\underset{\text{Acide chrysammique.}}{C^{14}H^2Az^2O^{12}} + 3\,(C^2AzH) + 4\,HO = \underset{\text{Acide chrysocyamique.}}{C^{18}H^3Az^3O^{12}} + 2\,AzH^3 + C^2O^4.$$

Sur quelques oxysels de tétréthylammonium à acides oxydants; et sur les produits de leur distillation, par **M. Alex. CLASSEN** (1).

Tungstate de tétréthylammonium $C^{16}H^{20}AzO,2WoO^3$. — Lorsqu'on ajoute un excès d'acide tungstique récemment précipité à une solution

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIII, p. 446 (1864). N° 24.

d'oxyde de tétréthylammonium, il y a élévation de température, et la liqueur filtrée, étant évaporée au-dessus de l'acide sulfurique, donne un sel blanc cristallin, légèrement déliquescent, offrant la composition ci-dessus. Soumis à la distillation, ce sel donne les mêmes produits que l'hydrate d'oxyde de tétréthylammonium. On remarque l'odeur de l'aldéhyde et de l'acide acétique. L'acide tungstique est à peine altéré.

Molybdate de tétréthylammonium. — L'acide molybdique se comporte comme l'acide tungstique; la liqueur, évaporée et reprise par l'eau chaude, laisse un résidu d'acide molybdique; la solution filtrée donne, par l'évaporation, un sel blanc cristallin, déliquescent. Au bout de quelque temps, il devient bleuâtre par suite d'un commencement de réduction de l'acide molybdique. Ce sel est soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et d'une réaction acide. Il a pour composition :

$$C^{16}H^{20}AzO, 2MoO^3 + 3HO.$$

Le tétréthylammonium y a été dosé, comme dans les autres sels, à l'état de chloroplatinate. A la distillation, ce sel se comporte comme le tungstate.

Stannate de tétréthylammonium. — Cette combinaison s'obtient comme les précédentes; le résidu de l'évaporation, étant repris par l'eau, est difficile à obtenir clair par la filtration; il faut pour cela laisser reposer la liqueur pendant plusieurs semaines. Ce sel cristallise en octaèdres à base carrée, très-réfringents. Il est insoluble dans l'eau et l'alcool, et décomposable lentement par les acides en donnant des sels acides, entre autres

$$C^{16}H^{20}AzO,6SnO^2 + Aq \quad \text{et} \quad C^{16}H^{20}AzO,5SnO^2 + SnO^2,HO$$

et un sel à 7 atomes d'acide stannique

$$C^{16}H^{20}AzO,5SnO^2 + 2SnO^2,HO.$$

La composition de ces sels les rapproche des stannates alcalins. Mêmes produits de distillation que le tungstate.

Chromate neutre de tétréthylammonium. — Ce sel, déjà obtenu par M. Breslauer, s'obtient par l'action du chromate d'argent sur l'iodure de tétréthylammonium; la liqueur, séparée de l'iodure d'argent, est jaune comme le chromate de potasse, mais elle fournit très-difficilement des cristaux. Ce sel a pour composition :

$$C^{16}H^{20}AzO,CrO^3.$$

Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. A la distillation, il donne de l'aldéhyde et de l'acide acétique. On peut ad-

mettre qu'un atome d'éthyle se transforme en aldéhyde aux dépens de l'acide chromique qui se trouve réduit.

Chromate acide de tétréthylammonium. — Ce sel, obtenu par M. Breslauer, en ajoutant de l'acide sulfurique au sel précédent, peut aussi être obtenu directement ; dans ce cas, il y a élévation de température, et le sel forme, au fond du liquide, une couche épaisse et colorée ; la solution surnageante fournit le sel en cristaux prismatiques. Sa composition est exprimée par la formule $C^{16}H^{20}AzO, 2CrO^3$. Abandonné à lui-même, ce sel verdit et dégage une odeur acétique. Soumis à la distillation, il se décompose avec explosion ; il ne paraît pas se former d'aldéhyde mais seulement de l'acide acétique.

Arséniate de tétréthylammonium. — L'acide arsénique hydraté se dissout dans l'hydrate de tétréthylammonium, avec élévation de température ; par l'évaporation, on obtient une masse cireuse, blanche et opaque ; les eaux-mères fournissent un sel mieux cristallisé. Ce sel est stable, non déliquescent, fusible à 45°. A 100°, il commence à se décomposer, brunit et se boursoufle ; chauffé plus fort, il donne l'odeur de l'aldéhyde ; chauffé dans un courant d'air, il se sublime entièrement. Sa solution est neutre. Il a pour composition :

$$C^{16}H^{20}AzO,AsO^5.$$

Antimoniate de tétréthylammonium. — Ce sel s'obtient dans les mêmes circonstances que le stannate. Il est très-déliquescent et cristallisable. Sa solution a une réaction alcaline. Sa composition

$$2\,(C^{16}H^{20}AzO),SbO^5$$

est celle d'un métaantimoniate neutre correspondant au sel de potasse

$$2\,KO,SbO^5.$$

Ce sel ne s'obtient pas par l'action de l'antimoniate d'argent sur l'iodure de tétréthylammonium, comme on aurait dû s'y attendre.

Lorsqu'on le chauffe à 200 ou 250°, on remarque l'odeur de l'alcool, et ce n'est qu'en chauffant plus fort qu'il se forme de l'aldéhyde.

Permanganate de tétréthylammonium. — Lorsqu'on ajoute de l'iodure de tétréthylammonium à du permanganate d'argent en suspension dans l'eau, il se forme de l'iodure d'argent et du permanganate de tétréthylammonium ; seulement celui-ci se décompose presque immédiatement, ce que l'on reconnaît au dégagement de gaz qui se produit. On ne réussit pas mieux en employant la base et l'acide libres. Parmi les produits de décomposition du sel, au moment où il se forme, on remarque l'iodoforme et l'iodure d'éthyle.

Chlorate de tétréthylammonium. — Ce sel est très-instable, il se décompose en quelque sorte au moment même de sa formation, avec production de chlore libre. Lorsqu'on le chauffe, il détone violemment. On n'a pas déterminé sa composition ni ses produits de décomposition, qui sont probablement des produits oxygénés supérieurs de l'alcool.

Sur les amines de l'alcool benzoïque, par M. S. CANNIZZARO (1).

L'auteur a obtenu et étudié la véritable *benzylamine primaire.* Il résulte de cette étude que cette benzylamine diffère tout à fait de la toluidine, d'où l'on peut conclure que les alcaloïdes dérivés des véritables *alcools aromatiques* diffèrent de ceux qui sont analogues à l'aniline.

Pour obtenir la benzylamine primaire, on mêle le chlorure de benzyle (éther benzhydrochlorique) avec une dissolution alcoolique d'ammoniaque; au bout de quelques jours, il se forme des cristaux blancs aiguillés qui constituent la benzylamine tertiaire que l'auteur a déjà fait connaître, il y a quelques années.

On filtre, on distille le liquide alcoolique au bain-marie et on traite le résidu par l'eau bouillante.

Par des cristallisations fractionnées, on obtient le chlorhydrate de benzylamine, qui est le produit le plus soluble dans l'eau, à un état de pureté suffisante.

Le chlorhydrate en dissolution concentrée, traité par une solution de potasse en excès, donne l'alcaloïde qui vient nager à la surface.

A la faveur de traitements par l'éther et de rectifications répétées, on obtient un liquide bouillant à 182°. On achève la purification en formant directement un carbonate de benzylamine à l'aide d'un courant d'acide carbonique sec. Le composé solide obtenu est lavé à l'éther, puis séché et, enfin, traité par l'acide chlorhydrique.

On régénère ainsi du chlorhydrate qu'on achève de purifier par cristallisation pour en extraire ensuite la benzylamine par la potasse.

La benzylamine primaire, ainsi obtenue, a pour composition :

$$\left.\begin{matrix} H^2 \\ C^7H^7 \end{matrix}\right\} Az \quad (2);$$

elle est liquide; elle bout sans altération entre 182 et 183° (non corrigé), est miscible à l'eau en toutes proportions, absorbe l'acide car-

(1) *Comptes rendus*, t. LX, p. 1267 (1865). — *Voir* pour la prise de date *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. II, p. 120 (1864).

(2) C = 12; Az = 14; H = 1.

bonique en donnant naissance à un composé cristallisé; sa réaction alcaline est énergique et sa combinaison avec les acides est accompagnée d'un dégagement de chaleur considérable.

Le chlorhydrate C^7H^9Az,HCl cristallise et donne un chloroplatinate cristallisant en lames orangées.

On voit que la benzylamine se rapproche par ses caractères de l'éthylamine et de ses homologues.

Dans l'hypothèse où la benzylamine serait à la toluidine ce que l'alcool benzoïque est au phénol crésylique, l'auteur a cherché à remplacer dans la toluidine les 2 atomes d'hydrogène typique par 2 atomes de benzyle afin de reconnaître si le produit de cette substitution serait isomère ou identique avec la benzylamine tertiaire.

A cet effet il a fait réagir la toluidine en solution alcoolique sur le chlorure de benzyle en proportions déterminées; le mélange a été chauffé, dans des tubes scellés, au bain-marie; on a chassé ensuite l'alcool, traité par l'eau et la potasse et extrait les alcaloïdes par l'éther; on évapore, on lave à l'alcool froid et on fait cristalliser dans l'alcool bouillant.

On obtient ainsi la *toluidine dibenzylique* :

$$Az\begin{cases}\alpha(C^7H^7)\\ \beta(C^7H^7)\\ \beta(C^7H^7)\end{cases}$$

$\alpha(C^7H^7)$ représentant le crésyle et $\beta(C^7H^7)$ le benzyle.

La toluidine dibenzylique cristallise en fines aiguilles; elle fond entre 54°,5 et 55°, tandis que la benzylamine tertiaire ne fond qu'à 63°, elle est insoluble dans l'alcool bouillant; elle jaunit à la lumière. Le chlorhydrate de cette base faible s'obtient directement et est très-soluble dans l'alcool; il est décomposable par l'eau. Pour obtenir l chloroplatinate il faut employer des dissolutions alcooliques de toluidine dibenzylique et de chlorure de platine, car l'eau exerce une action décomposante sur le chloroplatinate.

Ainsi la toluidine dibenzylique n'est pas identique, mais seulement isomérique avec la benzylamine tertiaire.

L'auteur est porté à croire que de même que les *phénols* sont intermédiaires par leurs propriétés entre les alcools et les acides, de même aussi l'aniline et ses analogues sont intermédiaires entre les *amine* proprement dites et les amides.

Les expériences que l'auteur poursuit, entreprises d'abord sans op nion préconçue, serviront à discuter l'ingénieuse hypothèse de M. Kékulé sur la constitution des séries aromatiques.

Sur la formation artificielle de la pyridine au moyen de la naphtaline, par M. PERKINS (1).

M. Perkins a annoncé, il y a quelque temps, que l'*azodinaphtyldiamine*, traitée par l'hydrogène naissant, se décolore et donne naissance à une ou plusieurs bases. Parmi celles-ci, l'auteur a retrouvé la pyridine en quantité suffisante pour pouvoir la caractériser par l'analyse de son sel de platine.

Sur quelques amides de la série toluique, par M. Hugo SCHIFF (2).

On obtient par l'action de l'aldéhyde sur la toluidine une série de composés analogues aux dérivés de l'aniline; la réaction commence à la température ordinaire et s'achève à 100°.

Le produit, purifié par cristallisation, est la *diéthylidène-ditolamine*

$$Az^2\left\{\begin{array}{l} Ȼ^2H^4 \\ Ȼ^2H^4 \\ 2Ȼ^7H^7 \end{array}\right. = Ȼ^{18}H^{22}Az^2.$$

Cette base en cristaux jaunâtres fond vers 60°, forme avec les acides des combinaisons résineuses rouges solubles dans l'alcool, décomposables par un excès d'eau. Le chlorure précipite par les perchlorures de mercure, d'or et de platine.

Le chloroplatinate a pour composition

$$Ȼ^{18}H^{22}Az^2,HCl,PtCl^2.$$

En faisant réagir l'aldéhyde benzoïque sur la toluidine, on obtient un produit huileux qui, dissous dans l'alcool, peut fournir par l'évaporation un composé cristallin jaune, fusible dans l'eau bouillante, c'est la *ditoluydène-ditolamine*

$$Az^2\left\{\begin{array}{l} Ȼ^7H^6 \\ Ȼ^7H^6 \\ 2Ȼ^7H^6 \end{array}\right. = Ȼ^{28}H^{26}Az^2.$$

Cette substance n'est pas immédiatement basique, mais elle se transforme en une base lorsqu'on la chauffe pendant un jour à 160°.

Par le refroidissement on obtient des aiguilles jaunes, fusibles vers 125° qui se combinent aux acides.

(1) *Journal of the Chemical Society*, Janvier 1865, p. 9.

(2) *Comptes rendus*, t. LX, p. 913 (1865). — Voir les premières parties des recherches sur les amides complexes par le même auteur, *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. II, p. 456 (1864), et t. III, p. 138 (1865).

Avec l'acroléïne et la toluidine on obtient la *diallylidène-ditolamine*

$$Az^2\left\{\begin{array}{l} C^3H^4 \\ C^3H^4 \\ 2C^7H^7 \end{array}\right. = C^{20}H^{22}Az^2;$$

c'est une base faible dont le chloroplatinate a été analysé.

Le dérivé œnanthique de la toluidine est huileux, exempt de propriétés basiques.

Après avoir étudié l'action des aldéhydes sur les *bases monotypiques* : ammoniaque, aniline, amylamine, toluidine, et constaté que la réaction des aldéhydes s'exerce toujours sur 2 équivalents de base, l'auteur passe à l'action des aldéhydes sur les *bases ditypiques*. Pour celles-ci, la réaction, comme on pouvait le prévoir théoriquement, s'exerce toujours sur un seul équivalent de la base.

M. Schiff a opéré sur la toluylène-diamine. Celle-ci, traitée par l'aldéhyde œnanthique, donne naissance à la *diœnanthylidène-toluylène-diamine*, dont la formule est :

$$Az^2\left\{\begin{array}{l} C^7H^6 \\ C^7H^{14} \\ C^7H^{14} \end{array}\right. = C^{21}H^{34}Az^2;$$

c'est un liquide dense, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau ; les propriétés basiques sont peu appréciables.

En représentant par αC^7H^6 le radical du glycol toluique, et par βC^7H^6 le résidu diatomique de l'aldéhyde benzoïque, on aura la série suivante de composés isomères :

$$\underbrace{Az^2\left\{\begin{array}{l} \alpha C^7H^6 \\ \alpha C^7H^6 \\ \alpha C^7H^6 \end{array}\right.}_{\text{Amarine.}} \quad \underbrace{Az^2\left\{\begin{array}{l} \alpha C^7H^6 \\ \alpha C^7H^6 \\ \beta C^7H^6 \end{array}\right. \quad Az^2\left\{\begin{array}{l} \alpha C^7H^6 \\ \beta C^7H^6 \\ \beta C^7H^6 \end{array}\right.}_{\text{Termes intermédiaires.}} \quad \underbrace{Az^2\left\{\begin{array}{l} \beta C^7H^6 \\ \beta C^7H^6 \\ \beta C^7H^6 \end{array}\right.}_{\text{Hydrobenzamide.}}$$

Or, le second de ces corps intermédiaires a été obtenu par l'auteur en faisant réagir l'aldéhyde benzoïque sur la toluylène-diamine. C'est un corps cristallin ressemblant à l'hydrobenzamide, mais qui s'en distingue par sa stabilité et son point de fusion plus élevé. Dans les circonstances où l'hydrobenzamide donne de l'ammoniaque, il fournit de l'aldéhyde benzoïque et des composés azotés de la série toluique ; il n'a pas de réactions basiques. Chauffé à 150° pendant un jour, ce corps se transforme en *amarine* cristallisée.

De l'action de la chloropicrine et du chloroforme sur l'acétate de potasse, par M. Henry BASSETT (1).

La chloropicrine, chauffée avec un mélange d'alcool et d'acétate de potasse, est aisément attaquée à la température de 100°, et les produits de la réaction consistent en chlorure de potassium, azotite, carbonate et bi-acétate de potasse, et en éther acétique. Le chloroforme, traité de même par une solution alcoolique d'acétate de potasse, est attaqué à 125°; il se forme une grande quantité de chlorure de potassium, de l'éther acétique, du bi-acétate et du formiate de potasse. La facilité de la réaction obtenue avec la chloropicrine a engagé l'auteur à tenter l'expérience avec l'aniline; dans ce cas, il se dégage beaucoup d'azote et il se forme une matière colorante rouge, analogue à celle que M. A. W. Hofmann a obtenue au moyen du tétrachlorure de carbone. La solution contient aussi le chlorhydrate d'une base solide que l'auteur n'a pu encore étudier complétement.

Recherches sur l'atropine, par M. K. KRAUT (2).

Dans une précédente note (2), l'auteur a indiqué le mode de décomposition de l'atropine par la baryte. Il a préparé ainsi une base nouvelle : la *tropine* et un acide nouveau, l'acide *atropique;* le présent travail complète ces recherches.

La composition de la tropine cristallisée obtenue par distillation, est exprimée par la formule :

$$C^{16}AzH^{15}O^{2},HO.$$

Ces cristaux sont très-solubles dans l'eau et dans l'alcool; par l'évaporation il reste une matière huileuse. Une dissolution de tropine dans l'éther anhydre, dépose des tables incolores fusibles à 61°,2, dont la composition est :

$$C^{16}AzH^{15}O^{2}.$$

La tropine n'attire pas l'acide carbonique de l'air; elle forme avec les acides, des sels cristallisant facilement. Une solution aqueuse de tropine détermine dans l'azotate d'argent un précipité d'oxyde d'argent, et dans le sulfate de cuivre un précipité d'oxyde de cuivre hydraté, sans qu'un excès redissolve ces oxydes.

(1) *Journal of the Chemical Society.* Janvier 1865, p. 31.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIII, p. 87. [Nouv. sér., t. LVII.] Janvier 1865.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. I, p. 199 (1864).

Le chlorhydrate double de tropine et de platine

$C^{16}AzH^{15}O^2,HCl,PtCl^2$.

se présente sous la forme de grands cristaux d'un rouge orangé, appartenant au système cubique; il est soluble dans l'eau chaude et insoluble dans l'alcool.

Le chlorhydrate de tropine forme avec le bichlorure de mercure un sel double cristallisé; l'iodhydrate de tropine se combine avec l'iodure de mercure en donnant un composé cristallin; ces deux sels sont peu solubles. Le chlorure d'or détermine dans le chlorydrate de tropine un précipité jaune, qui se transforme en un liquide huileux dans l'eau chaude, s'y dissout ensuite, et cristallise par le refroidissement.

Le picrate de tropine cristallise en belles aiguilles jaunes.

Lorsqu'on soumet un mélange de tropine et d'hydrate de baryte à la distillation, il se forme des produits de décomposition, dont les principaux sont l'ammoniaque et la méthylamine.

Un mélange de tropine et d'iodure d'éthyle se prend en masse solide au bout de quelque temps, par suite de la formation d'iodhydrate d'*éthyle-tropine*. Ce composé se présente sous la forme de cristaux blancs, dont la composition est :

$$C^{16}AzH^{14}(C^4H^5)O^2,HI.$$

Le chlorhydrate d'éthyle-tropine constitue des aiguilles fines déliquescentes; décomposé par l'oxyde d'argent, il fournit l'éthyle-tropine qui est une matière brune amorphe, insoluble dans l'éther et soluble dans l'alcool absolu; elle n'est pas volatile, elle attire l'acide carbonique de l'air.

Le chlorhydrate double d'éthyle-tropine et de platine est :

$$C^{16}AzH^{14}(C^4H^5)O^2,HCl,PtCl^2.$$

L'acide atropique est volatil et cristallise en masses rayonnées; il est isomérique avec l'acide cinnamique. Il fond à 106°,5, se dissout dans 692,5 parties d'eau à 19°,1. Les atropates neutres ne précipitent pas les sels de protoxyde de manganèse. L'acide cinnamique fond à 137° (Herzog) ou à 133°,4 (Kraut), se dissout dans 3500 parties d'eau à 17°. Les cinnamates même étendus, précipitent immédiatement les sels de protoxyde de manganèse.

L'atropate de potasse s'obtient en petites feuilles cristallines brillantes solubles dans l'alcool. L'atropate d'argent se présente sous forme de cristaux mamelonnés.

Pour préparer l'atropate de chaux, on sursature l'acide atropique

avec un lait de chaux, on fait passer un courant d'acide carbonique, on fait bouillir, et on évapore à siccité. On reprend par l'eau bouillante et on fait évaporer au-dessus de l'acide sulfurique. On obtient ainsi de grands cristaux d'un éclat, vitreux appartenant au système monoclinoèdrique. Ces cristaux caractérisent parfaitement l'acide atropique; ils se forment toujours par l'évaporation spontanée de dissolutions étendues; tandis qu'en refroidissant des dissolutions saturées à chaud, on obtient des cristaux mamelonnés, qui, vus au microscope, constituent des tables allongées, beaucoup plus petites et plus nettes que les aiguilles de cinnamate de chaux. A l'air, ces tables s'effleurissent seulement au bout de quelques semaines; au-dessus de l'acide sulfurique ce phénomène a lieu immédiatement. Ces cristaux renferment 5 atomes d'eau, dont 3 et demi se dégagent dans une atmosphère desséchée par l'acide sulfurique.

Chauffé vers 190 et 200°, l'atropate de chaux perd toute son eau de cristallisation; à l'air il en attire de nouveau 12 à 12, 66 p. %.

L'auteur a obtenu aussi dans une de ses expériences, des cristaux d'atropate de chaux, qui desséchés à 90 et 115°, renfermaient trois équivalents d'eau; il semble donc que ce sel, de même que les benzoates, présente certaines différences qu'on doit attribuer aux circonstances qui accompagnent sa formation.

L'atropate de chaux se dissout dans 42 à 44 parties d'eau, à 18°,1; le cinnamate dans 608 parties à 17°,5.

En chauffant l'acide atropique avec du chromate de potasse et de l'acide sulfurique, on obtient de l'acide benzoïque.

L'acide chlorhydrique fumant décompose l'atropine, il se forme facilement de la tropine; mais il est plus difficile dans ce cas d'obtenir l'acide atropique à l'état de pureté.

Les sels de tropine préparés avec l'alcali de cette dernière provenance sont les mêmes que ceux de tropine préparée au moyen de la baryte; le chlorhydrate double de tropine et de platine fait seul exception; il cristallise en tables rhombiques obliques, d'un jaune rougeâtre.

Sur les produits de décomposition du thionurate d'ammoniaque, par M. C. FINCK (1).

Le thionurate d'ammoniaque, chauffé longtemps à 200°, rougit d'abord, comme l'avait déjà constaté M. Liebig, puis cette coloration fait place à une teinte d'un jaune sale. En faisant bouillir ensuite le

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXII, p. 298. Décembre 1864.

produit avec de l'eau, il reste une poudre brune insoluble dans ce liquide; la liqueur est colorée en jaune. Elle contient de l'uramile et un sel ammoniacal, qui se dépose par l'évaporation en croûtes cristallines. Les eaux-mères renferment de petites quantités d'un corps peu soluble. Pour que cette décomposition du thionurate d'ammoniaque soit complète, il faut maintenir pendant plusieurs jours la température à 200°.

Le produit principal de cette décomposition est presque insoluble dans l'eau; il se dissout dans les alcalis, et en est de nouveau précipité par les acides. Ainsi purifié, il est encore jaune. On l'obtient plus pur en le faisant bouillir avec de l'acide azotique, qui ne l'attaque pas. Il exige 40000 parties d'eau froide pour se dissoudre; sa dissolution précipite les sels métalliques.

Ce corps, que l'auteur nomme *xanthinine*, a pour composition

$$\mathrm{C^4H^3Az^3O^2},$$

et paraît dériver du thionurate d'ammoniaque, d'après l'équation :

$$\mathrm{C^4H^3(AzH^4)^2Az^3SO^6 - S(AzH^4)^2O^4 = C^4H^3Az^3O^2}.$$

Soumis à l'action de la chaleur, il donne de l'acide cyanhydrique, divers gaz, un sublimé blanc, et un résidu charbonneux. Il est à peu près insoluble dans les acides chlorhydrique et azotique.

L'acide sulfurique le dissout à chaud, et la solution, fortement colorée en jaune, donne par le refroidissement une combinaison cristallisée peu stable, renfermant 13 pour $^0/_0$ d'acide sulfurique.

La potasse dissout la xanthinine; il en est de même des autres alcalis; mais ces combinaisons et celles qu'on obtient avec les terres alcalines, sont très-peu stables.

La xanthinine donne avec l'oxyde d'argent une combinaison

$$\mathrm{C^4H^3Az^3O^2,Ag^2O}$$

qu'on obtient par l'addition d'un sel d'argent à sa solution ammoniacale. Elle paraît aussi donner un chloroplatinate.

Par une ébullition prolongée de l'alloxane ou de l'alloxantine avec l'acide sulfurique très-dilué, il se forme des quantités notables d'hydurilate acide d'ammoniaque. Si l'acide est moins étendu, il se forme un autre sel ammoniacal ressemblant beaucoup à l'hydurilate, mais ne donnant pas comme lui une coloration verte avec les sels ferriques.

Chauffe-t-on l'alloxantine au bain-marie avec une petite quantité d'acide sulfurique concentré jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide sulfureux, on obtient un liquide visqueux, jaune, qui, additionné d'eau, donne un abondant précipité blanc. Ce corps, bouilli avec de

l'eau, se décompose et donne un acide cristallisable, que l'auteur a reconnu être identique avec l'acide *barbiturique* de M. Baeyer.

Les eaux-mères de cet acide renferment de l'acide parabanique.

Lorsqu'on interrompt avant la fin l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'alloxantine, la liqueur renferme de l'acide hydurilique.

Sur l'inosite, par M. MARMÉ (1).

L'auteur a extrait l'inosite de diverses plantes; on traite par l'eau, la solution est purifiée par l'acétate neutre de plomb et précipitée par l'acétate basique; le précipité est lavé, mis en suspension dans l'eau et traité par l'hydrogène sulfuré. Le liquide est ensuite évaporé jusqu'à ce qu'il se trouble par l'alcool; alors on y ajoute 2 fois son volume de ce liquide, on chauffe pour éclaircir et il se dépose des cristaux d'inosite.

M. Marmé a ainsi trouvé l'inosite (dont on avait déjà constaté la présence dans la fève verte du *phaseolus vulgaris*), dans les légumineuses fournies par les genres, *pisum*, *robinia*, *lathyrus*, dans la digitale, etc.

Sur la caséine du lait et ses affinités, par MM. E. MILLON et A. COMMAILLE [Suite] (2).

Lorsqu'on traite la caséine sulfurique $C^{107}H^{97}Az^{14}O^{29},SO^3$ par l'acide chlorhydrique en grand excès, on obtient une dissolution qui, traitée par le bichlorure de platine, fournit un précipité dont la composition correspond à

$$C^{108}H^{97}Az^{14}O^{29},SO^3 + HCl + PtCl^2 + 4HO.$$

Les combinaisons de la caséine avec les acides acétique, iodhydrique et sulfocyanhydrique, sont toutes décomposées par l'eau; c'est la caséine acétique qui est le plus facilement décomposée. Ce moyen est celui que les auteurs ont employé pour isoler la caséine.

Ils précipitent le lait dilué par l'acide acétique, lavent le coagulum à l'eau, puis à l'alcool et enfin à l'éther; ils redissolvent dans une lessive de soude caustique faible, précipitent de nouveau par l'acide acétique et renouvellent le traitement précédent. La dessiccation du dernier produit lavé à l'éther est opérée dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. On obtient une poudre blanche légère qui ne four-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouv. sér., t. CXXIX, p. 222, et *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. II, 4e série, p. 78.

(2) *Comptes rendus*, t. LX, p. 859 (1865). — Voir la première partie, *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. III, p. 388 (1865).

nit que quelques millièmes de cendres et dont la composition correspond à $C^{108}H^{97}Az^{14}O^{29},5HO$, c'est-à-dire à une amide double de tyrosine et de leucine. Par la chaleur, elle peut perdre successivement 3 et enfin 5 équivalents d'eau (à 150°).

La caséine *insoluble* du lait a la même composition élémentaire que la caséine soluble précédente et n'en diffère que par son état d'hydratation ; elle ne contient que 3 équivalents d'eau.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Fabrication du salpêtre au moyen de l'azotate de soude (1).

Le procédé suivi généralement pour opérer la conversion de l'azotate de soude en salpêtre, au moyen du carbonate de potasse, présente de nombreux inconvénients ; il est surtout très-difficile de débarrasser l'azotate de potasse du carbonate de soude qui prend naissance par double décomposition ; aussi le produit ainsi fabriqué est-il toujours impur.

Si l'on remplace le carbonate de potasse par la potasse caustique, on obtient, d'après le docteur Graeger, des résultats très-satisfaisants. La soude déplacée étant très-soluble, on peut obtenir, par l'évaporation, la majeure partie de l'azotate de potasse à l'état cristallisé. Ce procédé, d'une grande simplicité, consiste à dissoudre du carbonate de potasse dans 12 parties d'eau, puis à y ajouter la chaux vive nécessaire pour le convertir en potasse caustique ; la lessive étant filtrée ou décantée, on ajoute une quantité convenable de salpêtre du Chili (azotate de soude) et l'on concentre la solution jusqu'à 40 à 42° Baumé. Par le refroidissement, l'azotate de potasse se dépose en cristaux, que l'on fait égoutter et qu'on lave avec de l'eau aussi pure que possible. Les eaux de lavage sont remises dans la chaudière et concentrées ; elles laissent déposer une nouvelle quantité de nitre. Pendant les opérations, la solution absorbe toujours un peu l'acide carbonique de l'air, de sorte qu'il arrive un moment où il n'est plus avantageux de concentrer la lessive pour la faire cristalliser ; on l'étend alors d'eau, de telle manière qu'elle contienne encore 5 p. $^0/_0$ de soude, et on la traite de nouveau par la chaux vive. Puis on y ajoute de l'huile de palme, de la

(1) Böttger, *Polytech. Notizblatt*, 1865, p. 185.

résine ou de l'acide oléique pour former, avec la soude, un savon qui se sépare facilement de l'azotate de potasse restant dans la solution, celle-ci est évaporée jusqu'à cristallisation, tandis que le savon peut être recueilli et utilisé.

Essai du fer par les acides, par M. DANIEL (1).

Dans l'industrie il est souvent important de pouvoir juger la qualité du fer que l'on emploie ; mais dans la pratique on ne connaît pas de moyen simple et d'une application facile pour faire ces essais. Le procédé le plus sûr pour apprécier la résistance ou la ténacité d'une pièce de fer est sans contredit celui qui consiste à la soumettre à des tractions ou à des pressions au moyen de leviers ou de presses hydrauliques. Cependant pour essayer une barre de fer, on se contente généralement de la fendre dans le sens de sa longueur jusqu'à 8 ou 10 centimètres du bout, puis de recourber à froid les deux parties ainsi séparées. Un fer nerveux et ductile peut être courbé et redressé 2 ou 3 fois, tandis que les fers durs et de mauvaise qualité cassent généralement au premier essai. Cette méthode, qui présente plusieurs inconvénients, exige de la part de l'ouvrier une grande pratique et une certaine habileté.

L'action chimique des acides sur le fer paraît fournir un moyen facile de juger de sa texture, de son grain et de son homogénéité. En effet, si les différentes couches de fer n'ont pas exactement la même composition et la même texture, les acides n'attaquent pas le métal d'une manière uniforme sur toute sa surface ; c'est ce qu'on remarque surtout avec l'acier damassé.

M. le professeur Daniell a fait quelques observations intéressantes sur la structure mécanique du fer mise en évidence par ce moyen. Ainsi un cube de fonte grise fut plongé dans l'acide chlorhydrique étendu ; après l'action de l'acide, sa surface, nettoyée au moyen d'une brosse, présentait des raies irrégulières où l'on distinguait, au microscope, des groupes de fines aiguilles.

Une barre de fer forgé ayant été soigneusement laminée, puis soumise au même traitement, s'est montrée formée de faisceaux de fibres parallèles qui suivaient sans interruption toute la longueur de la plaque.

La fonte blanche, dont l'attaque a duré trois fois plus longtemps que celle des autres espèces de fer, présentait l'aspect d'un amas de petites

(1) *Polytech. Notizblatt*, 1865, p. 194.

paillettes diversement groupées et dont quelques-unes formaient, par leur réunion, des petites étoiles à texture cristalline.

Une petite barre de fer cassant à froid (*cold short iron*), peu nerveux, et dont la cassure présentait de petites surfaces polies et brillantes, a montré, après le traitement par l'acide, une texture fibreuse moins parfaite que celle du fer forgé précédemment examiné. Les fibres étaient plus courtes et paraissaient brisées; l'acide avait creusé de nombreuses petites cavités; enfin, deux côtés de la barre étaient plus fortement attaqués que les deux autres.

Une autre barre de fer cassant à chaud (*hot short iron*), traitée de la même manière, avait l'aspect d'une masse compacte de fibres continues, minces et parallèles.

On a examiné de même un morceau de canon de fusil; sa texture était fibreuse, mais les fibres n'étaient pas régulièrement disposées, cependant elles étaient compactes et généralement groupées en faisceaux.

Un morceau d'acier, qui avait été retiré du creuset immédiatement après sa fusion, présentait des rayons qui se dirigeaient surtout du centre de la section vers les bords. La masse était cristalline et paraissait formée par la réunion de petites paillettes brillantes groupées irrégulièrement.

De l'acier fondu qui avait été travaillé au marteau ne fut attaqué que difficilement, même par l'acide chlorhydrique concentré.

On voit par ces quelques exemples que ce moyen facile et peu coûteux permet d'apprécier la nature et surtout l'homogénéité du fer. Par cette méthode on peut aussi examiner les points de soudure et juger de leur solidité d'après la disposition des fibres.

Sur de nouvelles huiles minérales, par **M. TUTTSCHEW** (1).

L'auteur a examiné deux nouvelles huiles minérales qui viennent de faire leur entrée dans le commerce russe; l'une, dite *curassine*, ne paraît autre que le pétrole d'Amérique; l'autre, dite *naphte d'éclairage*, paraît venir de Gallicie.

Le naphte d'éclairage a la composition centésimale du gaz oléfiant

$$C^4H^4;$$

c'est un mélange d'un grand nombre de produits incolores qui passent à la distillation, laquelle commence à 72° et monte successivement

(1) *Journ. für prakt. Chemie*, t. XCIII, p. 395. — *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. II, 4e sér., p. 68.

jusqu'à 210°. La densité de ce corps est 0,7356; sa vapeur détone au contact d'un corps enflammé.

Sur la production de la mélasse dans l'extraction du sucre de betterave, par M. STAMMER (1).

L'auteur dit qu'au nombre des causes qui font tourner le sucre en mélasse, il faut comprendre la présence des sels contenus dans l'eau employée pour épuiser les pulpes.

Il propose, en conséquence, pour laver les pulpes, d'utiliser la vapeur condensée provenant des appareils d'évaporation.

Sur le violet éthylénique, par M. Max VOGEL (2).

On trouve dans le commerce un violet connu sous le nom de *bleu de dahlia*, découvert par M. Hofmann en faisant agir l'iodure ou le bromure d'éthyle sur la rosaniline et ses sels. L'auteur a cherché à remplacer l'iodure d'éthyle par un agent plus économique. Des tentatives faites avec le chlorure d'éthyle et avec les sulfures et le sulfhydrate de sulfure d'éthyle sont restées sans résultat; la rosaniline n'était pas attaquée dans ces conditions. L'auteur a alors pensé à substituer les composés éthyléniques aux composés éthyliques. Lorsqu'on soumet à la distillation la rosaniline ou ses sels avec du bromure ou de l'iodure d'éthylène, il ne se produit après quelque temps qu'une action très-faible, au moins en apparence, à cause de l'insolubilité de la rosaniline et de ses sels dans ces agents; mais si l'on décante et si l'on reprend la masse solide par l'alcool, on obtient une solution violette présentant les caractères du produit obtenu avec l'iodure d'éthyle. La transformation est plus rapide lorsqu'on opère sur une solution alcoolique de rosaniline.

Le chlorure d'éthylène n'agit pas sur la rosaniline, néanmoins il serait possible de l'utiliser pour obtenir le même violet en le faisant agir sur l'aniline (M. Natanson a déjà indiqué qu'il y a réaction) et en soumettant le produit obtenu à l'action des agents qui produisent le rouge d'aniline. En effet, en traitant le produit par l'acide arsénique, on obtient un violet qui passe facilement au brun, mais qui ne teint pas. Cette couleur se détruit par les alcalis.

Le chlorure d'acétyle et le chlorure de benzoïle n'agissent pas sensiblement sur la rosaniline; néanmoins en employant le chlorure de

(1) *Polytech. Journal*, t. CLXXII, p. 58. — *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. II, 4e série, p. 75.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIV, p. 450 (1865). N° 8.

benzoïle et une solution alcoolique de rosaniline, ce qui donne naissance à de l'éther benzoïque et à de l'acide chlorhydrique, on obtient une matière colorante qui teint la laine en brun rouge avec un reflet bleu; ces nuances sont très-brillantes.

Sur l'oxydation du caoutchouc, par M. John SPILLER (1).

Il y a quatre ans environ, M. Hofmann a communiqué à la Société chimique de Londres une note intéressante sur l'altération de la gutta-percha au contact de l'air. M. John Spiller a eu récemment l'occasion d'examiner l'altération du caoutchouc dans les mêmes conditions. Les matières sur lesquelles M. Spiller a porté son attention sont, d'une part, une étoffe imperméabilisée par le caoutchouc et récemment préparée; d'autre, part, la même étoffe abandonnée à l'air pendant six années. Traitées par la benzine, ces deux étoffes se comportent d'une façon toute différente. La première a laissé comme résidu un tissu de coton parfaitement blanc, et la benzine évaporée a fourni une couche parfaitement élastique de caoutchouc pur; la seconde, au contraire, a laissé comme résidu des fibres de coton colorées, et l'évaporation de la benzine a fourni une résine d'un jaune brunâtre, cassante et analogue à la gomme-laque.

Cette substance, produit de la métamorphose du caoutchouc, est soluble dans l'alcool, surtout à chaud, dans l'esprit de bois, le chloroforme et la benzine. Elle est à peine soluble dans l'essence de térébenthine, le sulfure de carbone et l'éther. Les solutions alcalines, même carbonatées, la dissolvent, et les acides la précipitent de ces solutions; elle fond au-dessous de 100° et donne à la distillation une huile ambrée et de l'eau, ce qui prouve qu'elle renferme de l'oxygène. Soumise à l'analyse, elle a donné des nombres qui se rapprochent beaucoup de ceux trouvés par M. Hofmann pour l'un des échantillons de gutta-percha oxydée qu'il a examiné.

Voici ces nombres, mis en parallèle des nombres de M. Hofmann :

	Caoutchouc.	Gutta-percha.
Carbone	64,00	62,79
Hydrogène	8,46	9,29
Oxygène	27,54	27,92

On ne saurait attribuer à cette matière une formule déterminée, mais on doit la considérer comme formée par l'oxydation du caout-

(1) *Journal of the Chemical Society*. Février 1864, p. 44.

chouc au contact de l'oxygène atmosphérique, de la même façon que les résines se forment par l'oxydation des huiles essentielles.

Préparation, au moyen du caoutchouc, d'une matière dure, pouvant remplacer l'ivoire, les os, la corne, le bois d'ébène, etc., par MM. F. et Th. HURTZIG (1).

Le caoutchouc (ou la gutta-percha) est découpé en petits morceaux, lavé, et dissous dans un de ses dissolvants, tels que le chloroforme, le sulfure de carbone, la benzine ou l'essence de térébenthine. Pour la préparation d'un produit *blanc*, on doit employer le chloroforme. La dissolution se fait dans un vase bien fermé; tout en remuant continuellement la masse, on y fait arriver, par un tube plongeant jusqu'au fond du vase, un courant de chlore gazeux jusqu'à ce que la pâte ait pris une teinte uniforme d'un jaune clair. On la déverse alors dans un autre vase, où, tout en la remuant sans cesse, on la lave avec de l'alcool; on obtient ainsi une masse assez solide, blanche et légère, qui est du caoutchouc modifié par l'action du chlore.

On peut arriver au même résultat en faisant passer le caoutchouc non découpé entre des laminoirs chauffés, puis le mettant dans des vases remplis d'eau, et couverts dans lesquels on fait arriver un courant de chlore jusqu'à saturation. La masse est séchée, puis lavée à l'alcool comme précédemment.

La pâte ainsi obtenue est de nouveau délayée dans un peu de chloroforme et, selon qu'on veut préparer des produits plus ou moins denses, additionnée de quantités variables de chaux, d'écailles d'huîtres, de marbre, d'oxydes métalliques, de spath pesant, d'argile ou de sulfate de plomb.

Le mélange est convenablement trituré et pétri, puis pressé dans des formes pour façonner les différents objets qu'on veut fabriquer, tels que boutons, poignées de cannes, manches de couteaux, billes, touches de pianos, etc.

Pour fabriquer des objets noirs ou colorés, on ajoute au mélange les matières colorantes convenables.

La masse blanche ou colorée ainsi préparée peut parfaitement remplacer l'ivoire, la corne, les os, le bois d'ébène, etc. On peut la scier, la couper, la travailler au tour et la polir.

(1) Bayer, *Kunst und Gewerbeblatt*, 1865, p. 273. — Dingler, *Polyt. Journal*; t. CLXXVI, p. 482.

Fabrication d'objets moulés en pâte à papier,
par **M. WIEDERHOLD** (1).

M. A. Chevallier (de la Société d'encouragement de Paris) a rendu compte récemment de l'emploi d'une pâte faite avec de la sciure de bois et du sang, pour la fabrication d'objets moulés en bois artificiel. M. le docteur Wiederhold croit qu'on devrait donner la préférence à la pâte de papier, dont la préparation est plus simple et moins coûteuse.

Dans les *Neue Gewerbe-Blaetter* (1865, n° 34), ce savant fait les remarques suivantes :

« L'emploi de la pâte de bois, telle qu'on la livre aux fabriques de papier, simplifierait beaucoup la fabrication des objets moulés; cette pâte ayant été exprimée fortement dans des toiles, est déjà très-compacte. Sa consistance devient encore bien plus grande si l'on imprègne la masse avec une solution étendue de colle-forte; malgré cela, elle remplit exactement les moules et en reproduit tous les détails. Les objets, après avoir été séchés, sont recouverts de plusieurs couches d'un vernis épais à l'huile de lin, que l'on applique à chaud et qui les rend imperméables à l'eau. Lorsqu'ils sont bien secs, ils peuvent être polis ou recouverts d'une couche de peinture à l'huile, puis vernissés.

« La pâte de bois présente encore l'avantage de se prêter à toutes sortes de teintures, telles qu'imitation de noyer, de palissandre, etc. Dans ce cas, il est évident que la teinture doit être faite avant l'application du vernis à l'huile de lin; on peut même teindre la pâte avant de la presser dans les moules. »

Purification de la graisse des os, par **M. DULLO** (2).

La graisse que l'on extrait des os contient beaucoup d'impuretés, telles que des matières visqueuses, de la gélatine, dont il est très-difficile de la débarrasser. Comme la gélatine tient pour ainsi dire le milieu entre l'huile et l'eau, il s'ensuit que l'huile impure extraite des os contient toujours une quantité notable d'eau. Tous les moyens de purification actuellement employés laissent beaucoup à désirer; ils sont surtout très-coûteux. L'auteur propose une méthode nouvelle qui se recommande à la fois par sa facile exécution, sa rapidité et par le peu de frais qu'elle occasionne. Ce procédé repose sur la décomposition de

(1) Dingler, *Polytechn. Journal*, t. CLXXVI, p. 482.
(2) *Deutsche Gewerbzeitung*, 1865, n° 9.

la gélatine par un courant électrique; voici comment on peut opérer dans la pratique :

Dans une chaudière en cuivre bien décapée, on met l'huile qu'il s'agit de purifier, on la chauffe vers 40°, puis on y ajoute, pour 100 kilogrammes d'huile brute, de 250 grammes jusqu'à 1 kilogramme (suivant qu'elle est plus ou moins impure) d'acide sulfurique étendu de 10 parties d'eau. On place ensuite dans la chaudière des plaques de zinc, de telle manière que leur surface de contact avec le cuivre soit aussi grande que possible et que la surface totale du zinc soit à peu près la moitié de celle du cuivre. Le courant électrique qui prend naissance agit rapidement, et il se forme à la surface du liquide une écume d'autant plus abondante qu'il contient plus de gélatine; aussi ne doit-on pas remplir complétement la chaudière. L'huile purifiée se sépare peu à peu et vient surnager, tandis que les produits de la décomposition de la gélatine se dégagent en partie sous forme gazeuse ou se rassemblent dans l'eau qui reste au fond du vase; cette eau renferme en outre le sulfate de zinc qui s'est formé. Lorsque l'action est terminée, ce qu'on reconnaît facilement, on décante l'huile, on la laisse reposer quelque temps, enfin on la filtre; elle est alors prête à être livrée au commerce.

L'huile n'est pas décomposée par le courant électrique, elle devient seulement un peu plus épaisse, ce qui n'a aucun inconvénient pour son emploi.

Cette méthode de purification peut encore être employée avec avantage pour la graisse que l'on obtient en traitant les os par la vapeur d'eau, qui se compose d'un savon calcaire, de gélatine, d'eau, etc., et qui ne renferme que de 3 à 10 p. % d'huile. L'huile qu'on extrait ainsi est très-épaisse et même quelquefois solide, parce que la haute température et la longue durée de la vaporisation rendent tous ces corps gras plus ou moins durs.

Blanchiment de la laine (1).

M. Dullo, de Berlin, vient de signaler un moyen économique de blanchir la laine brute naturelle, et d'imiter ainsi la laine d'un blanc éclatant que l'Angleterre livre au commerce.

On plonge la laine dans une dissolution de sulfate de magnésie à laquelle on ajoute une quantité convenable de bicarbonate de soude, puis on chauffe doucement. Il se dégage bientôt de l'acide carboni-

(1) *Polytechn. Notizblatt*, 1865, p. 205.

que, tandis qu'il se forme de l'hydrocarbonate basique de magnésie qui s'attache aux filaments de la laine et les colore en blanc. La laine ne perd évidemment rien de son poids.

Pour 100 kilogrammes de laine, on peut employer 5 kilogrammes de sulfate de magnésie dissous dans une quantité d'eau suffisante, et 3 kilogrammes et demi de bicarbonate de soude. On chauffe vers 50°, puis on laisse refroidir; la majeure partie du précipité se dépose sur la laine, à la surface de laquelle il adhère. Cette fixation de carbonate de magnésie ne paraît affecter en rien la douceur et la souplesse de la laine.

CHIMIE APPLIQUÉE A L'AGRICULTURE.

Sur le sucre de palmier, par **M. DE VRY.**

On extrait ce sucre du palmier d'Aren (*Arenga saccharifera*), dans l'intérieur de l'île de Java. Pour cela, aussitôt que le palmier commence à fleurir, on coupe une partie de la tige qui porte la fleur, il sort de l'entaille un suc qu'on reçoit dans des cannes de bambou préalablement exposées à la fumée pour empêcher la fermentation. On verse ensuite le jus sucré dans des bassines en fer, et on l'épaissit par évaporation : on obtient ainsi plusieurs milliers de livres de sucre chaque année.

Le suc ne contient que du sucre de canne, sans glucose; seulement, il renferme une matière azotée qui, sous l'influence de la chaleur du pays, ne tarde pas à convertir une partie du sucre.

Le palmier croît dans des terrains tout à fait impropres à la culture des céréales et à celles de la betterave et de la canne à sucre; on pourrait donc en faire des plantations dans des terrains non utilisés, et en même temps remplacer la culture de la betterave et de la canne à sucre par celle du froment et des fourrages.

Il est bon de dire que l'arbre doit avoir onze ou douze ans pour être propre à fournir du sucre. Mais lorsqu'il en fournit, l'opération peut être faite pendant plusieurs années sans interruption.

D'après le calcul de l'auteur, un champ de 30 ares produirait annuellement 24,000 kilogrammes de sucre.

De l'influence du plâtrage sur la composition des vins,
par M. G. CHANCEL (1).

Une commission composée de MM. Bérard, Chancel et Cauvy, a été chargée en 1854 d'étudier le plâtrage des vins, et a fait un rapport à ce sujet à la Chambre de commerce de Montpellier. M. Chancel fait remarquer que les conclusions de ce rapport ont été reproduites, en ce qu'elles ont d'essentiel, dans le travail récent de MM. Bussy et Buignet (2). Ce travail ayant eu pour objet l'examen de l'action du plâtre sur le vin ou sur l'eau alcoolisée saturée de tartre, à la température ordinaire, parait à l'auteur insuffisant pour expliquer ce qui se passe en réalité dans la pratique. En effet, le plâtre est *habituellement ajouté à la vendange* en saupoudrant le raisin au moment du foulage, et la réaction se prolonge durant toutes les phases de la fermentation.

L'auteur, qui poursuit des recherches sur les phénomènes de la vinification, expose quelques résultats relatifs à la question du plâtrage qui lui paraissent prouver qu'on arriverait à des résultats erronés si l'on voulait juger la question du plâtrage, tel qu'il est pratiqué, d'après les données fournies par l'étude de l'action du plâtre sur les vins ou sur l'eau alcoolisée.

La quantité de raisin du Midi qui fournit un litre de vin, contient environ 8 à 9 grammes de tartre. Ce litre de vin ne contient cependant que 2 grammes à 2, 5 de ce sel. Il reste donc dans le marc une grande quantité de bitartrate de potasse.

L'auteur a cru devoir étudier la solubilité de la crême de tartre à diverses températures et dans des conditions variées. Voici quelques nombres afférents aux quantités de tartre dissoutes, exprimés en grammes, par litre d'eau pure ou d'eau alcoolisée à 10,5 p. $^0/_0$.

Température.	Eau pure. gr.	Eau alcoolisée. gr.
0°	2,44	1,41
5	3,00	1,75
10	3,70	2,12
15	4,53	2,53
20	5,53	3,05
25	6,70	3,72
30	8,05	4,60
35	9,60	5,70
40	11,30	7,00

La solubilité diminue encore lorsque la proportion d'alcool augmente.

(1) *Comptes rendus*, t. LX, p. 408 (1865).

(2) *Voir* dans ce volume, p. 78 (Juillet 1865).

La présence du glucose dans l'eau pure, même en quantité considérable, ne change pas sensiblement la solubilité du tartre.

Lorsqu'on ajoute du plâtre à la vendange, ou le fait réagir sur une dissolution qui, à mesure que la réaction du sulfate de chaux sur le tartre s'effectue, peut puiser dans le marc de nouvelles quantités de bitartrate de potasse.

En analysant du vin dont la fermentation s'était accomplie en présence d'un excès de plâtre (1 kilogramme par hectolitre), l'auteur a trouvé 2gr,17 de potasse à l'état de sulfate, et 3gr,5 d'acide tartrique libre. Le vin provenant des mêmes raisins, fermentés sans addition de plâtre, ne contenait que 0gr,585 de potasse à l'état de bitartrate, ce qui correspond à 1gr,86 seulement d'acide tartrique devenu libre. Si ce dernier vin était ultérieurement soumis au plâtrage, on éliminerait la moitié de cet acide, et par conséquent le vin n'en contiendrait plus que 0gr,93 par litre.

Ainsi l'addition d'une quantité suffisante de plâtre a pour effet de faire passer dans le vin la presque totalité de la potasse contenue dans le raisin à l'état de tartre, et d'augmenter la richesse de ce liquide en acide tartrique. Il suit de là aussi que les marcs de vin plâtrés à haute dose doivent perdre une quantité considérable de potasse. M. Marès avait, au surplus, déjà reconnu que ces marcs avaient, comme engrais, une valeur moindre que les marcs des vins peu ou point plâtrés.

Le tableau des solubilités, donné plus haut, ne suffit pas pour indiquer la quantité de tartre qu'un vin pourra contenir, car la majeure partie de la crème de tartre est retenue dans la pulpe du raisin, qui ne l'abandonne au liquide que lorsqu'elle a été désagrégée ou détruite par la fermentation.

Aussi les vins blancs ou rosés qui n'ont point fermenté sur le marc ne contiennent que la moitié environ de la crème de tartre contenue dans les vins rouges qui ont fermenté jusqu'à la fin sur le marc.

En résumé, dit l'auteur, le plâtre, tel qu'il est employé dans la pratique, produit les effets suivants :

1° Il fait passer du marc dans le vin la moitié de l'acide tartrique qui, sans son intervention, resterait dans le marc à l'état de tartre;

2° Il augmente le degré acidimétrique du vin, en avive la couleur et en assure la stabilité;

3° Il introduit dans le vin, sous forme de sulfate, la majeure partie de la potasse qui se trouve dans le marc à l'état de bitartrate.

Conservation des grains dans l'air raréfié, par **M. LOUVEL** (1).

L'appareil employé par M. Louvel consiste simplement en un ou plusieurs cylindres en tôle, munis à leur partie supérieure d'un trou d'homme pour l'introduction des grains, et à la partie inférieure d'une trémie pour la sortie de ceux-ci.

On fait le vide dans ces cylindres au moyen d'une pompe aspirante.

La commission chargée de l'examen de ce procédé et présidée par M. le maréchal Vaillant, de l'Institut, a constaté, à ce qu'il paraît :

1° Qu'un vide suffisant se maintient dans les appareils pendant six mois et plus;

2° Que tous les insectes parasites, et notamment le charançon, ont été détruits rapidement et complétement dans l'air très-raréfié des cylindres;

3° Que la conservation des grains a été complète pendant les six mois qu'ont duré les expériences.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE, MÉDICALE ET PHARMACEUTIQUE.

Sur le principe actif du curare, par **M. PREYER** (2).

L'auteur a extrait de plusieurs espèces de curare un même alcaloïde cristallisable, formant des *sels cristallisables*. Il a appelé ce principe la *curarine*.

M. Preyer obtient la curarine en traitant le curare par l'alcool bouillant, distillant, reprenant le résidu par l'eau distillée, filtrant et précipitant le liquide filtré par le bichlorure de mercure; le produit obtenu, bien lavé, est traité par l'hydrogène sulfuré, qui met en liberté le chlorhydrate de curarine, qu'on peut purifier par cristallisation.

La curarine paraît avoir la formule

$$C^{10}H^{15}Az.$$

Elle bleuit faiblement le tournesol, est colorée en bleu par l'acide sulfurique, réaction caractéristique qui permet de découvrir facile-

(1) *Les Mondes*, 1865, t. VIII, p. 136, 4e livraison.

(2) *Comptes rendus*, t. LX, p. 1346 (1865).

ment la présence de la curarine dans les cas de médecine légale: il suffit d'évaporer, de reprendre le résidu par l'alcool absolu, de filtrer et d'évaporer de nouveau, puis d'ajouter une goutte d'acide sulfurique pour constater cette coloration.

Sur les effets physiologiques de la curarine, par M. Cl. BERNARD (1).

M. Cl. Bernard a reconnu que la curarine est beaucoup plus active que le curare dont elle a été extraite; elle exerce la même action sur le système nerveux, à l'intensité près; elle est très-difficilement absorbable par le canal intestinal.

Les résidus du curare cessent d'être actifs lorsqu'on en a extrait la curarine; il paraît ainsi établi que l'action toxique du curare est due uniquement au principe actif isolé par M. Preyer.

Sur la pepsine pharmaceutique.

Un procès engagé entre divers fabricants de pepsine a été l'occasion de quelques recherches, desquelles il résulte qu'il est toujours délicat de constater et surtout d'évaluer l'efficacité de ce produit, qui peut être actif ou inerte selon les circonstances dans lesquelles on le recueille, suivant l'époque de sa préparation, le mode de conservation et le soin apporté dans sa *préservation*.

La glycérine, suivant M. Gautier de Claubry, assurerait la conservation de ce produit. A mon avis, il n'y a pas d'autre garantie que celle qui résulte du savoir et de la conscience de celui qui l'a préparée en tenant compte aussi de la date de la préparation.

L'acide lactique que nous avons reconnu, M. Bernard et moi, comme étant l'acide du suc gastrique est, selon M. Guibourt, l'agent acide le plus favorable à l'action *pepsique*.

La recherche de la pepsine ne peut être faite que par l'examen de la faculté digestive du produit. M. de Vry n'admet pas que l'on emploie, pour cette constatation, le blanc d'œuf coagulé, qui se dissout à + 40° dans l'eau faiblement acidulée.

M. Réveil (2) a proposé d'employer, comme moyen d'essai répondant à toutes les objections, la fibrine de sang du porc. La désagréga-

(1) *Comptes rendus*, t. LX, p. 1327.

(2) Le *Moniteur scientifique*, t. VII, p. 573, où nous trouvons ces documents, annonce la mort de M. Réveil, enlevé subitement à l'âge de 43 ans. M. Réveil était un travailleur infatigable, mort à la peine. La dernière note adressée par lui à l'Institut date de la veille de son décès. Bw.

tion n'est pas un caractère suffisant ; il faut, en outre, qu'il y ait modification et que la fibrine dissoute ne soit plus accusable par l'acide azotique pour que l'on puisse se prononcer sur la qualité de la pepsine. Bw.

Sur la culture de l'opium dans la haute Égypte,
par M. GASTINEL, Directeur du Jardin d'acclimatation du Caire (1).

L'opium de la haute Egypte, qui jouissait autrefois d'une si grande réputation, est devenu aujourd'hui très-pauvre en morphine; il n'en contient plus que 3 à 4 p. %. L'auteur attribue la cause de cet appauvrissement à des arrosements trop fréquents, qui rendent les sucs de la plante très-aqueux et les principes médicamenteux trop délayés, et aussi aux incisions qui seraient pratiquées aux capsules à une époque trop peu avancée de la maturité.

M. Gastinel a essayé la culture de la graine de pavot à fleurs blanches de la haute Egypte, dans les conditions les plus normales, et il a obtenu un opium contenant 10 p. % de morphine.

Des graines de la première récolte ont été semées et cultivées de la même manière, et une partie de ces graines a fourni une variété de pavot à fleurs violettes donnant un opium à 12,20 p. % de morphine.

Il paraît, d'après cela, qu'il serait facile de restituer à l'opium de la haute Egypte son ancienne renommée.

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 4e sér., t. I, p. 415.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur les dérivés chlorés de la benzine, par M. Em. JUNGFLEISCH (1).

M. Hugo Müller a indiqué, il y a quelques années (2), une méthode très-avantageuse pour effectuer la substitution du chlore à l'hydrogène dans les composés organiques. Cette méthode, qui consiste à faire agir le chlorure d'iode ou même simplement le chlore en présence de l'iode, a été appliquée à un certain nombre de corps très-divers, entre autres à l'acide acétique, à l'acide benzoïque, au sulfure de carbone, à la benzine. Avec cette dernière substance, M. Müller dit, sans autre détail, qu'il a obtenu les composés $C^{12}H^5Cl$,$C^{12}H^4Cl^2$,$C^{12}H^3Cl^3$, et que dans le cas où un excès de chlore a été employé, il se produit un magnifique composé cristallin (3). Ayant répété les expériences, j'ai vu (les faits que je rapporte plus loin le démontrent) que ce corps cristallisé est non pas un produit ultime de substitution du chlore, mais simplement de la benzine bichlorée. Dans ces conditions, j'ai entrepris l'étude de ces composés, et j'ai réussi à en obtenir un certain nombre.

La benzine qui m'a servi pour ces expériences était très-sensiblement pure; elle cristallisait en entier à une température voisine de — 12°.

Pour effectuer la substitution du chlore, on place la benzine, à laquelle on a ajouté une petite quantité d'iode, dans une cornue tubulée qu'un réfrigérant ascendant fait communiquer avec un appareil propre à condenser l'acide chlorhydrique. Au moyen d'un tube fixé à la tubulure et plongeant jusqu'au fond de la cornue, on fait passer du chlore sec dans le liquide. Il est bon, pendant les premiers moments, de chauffer légèrement le mélange, mais cela devient bientôt inutile, la température du liquide s'élevant rapidement par le fait même de la réaction. L'absorption du gaz se fait avec une régularité parfaite; elle

(1) Les faits qui font l'objet de cette note ont été communiqués à la Société chimique le 28 juillet.

(2) *Journal of the Chemical Society*, t. xv, p. 41.

(3) *Répertoire de Chimie pure*, p. 427 (1862).

est assez exacte, quand l'opération est bien conduite, pour que l'acide chlorhydrique qui se produit et que l'on recueille soit exempt de chlore. Aussi peut-on, sans inconvénient, opérer dans l'intérieur d'un laboratoire.

Tant que la quantité de chlore que l'on a fait agir n'est pas de beaucoup supérieure à celle qui correspond à la transformation de la benzine employée en benzine monochlorée, la masse reste liquide en se refroidissant; mais l'action étant poussée au delà, on voit le col de la cornue se garnir de cristaux qui apparaissent également dans le liquide si on laisse celui-ci se refroidir, et qui peuvent, lorsqu'on arrête le courant de chlore au moment convenable, être assez abondants pour que le tout se prenne en masse. Ces cristaux sont de la benzine bichlorée. Continue-t-on à faire passer le gaz, on constate, pendant le refroidissement du liquide, que la quantité de ces cristaux diminue, ce qui correspond à la présence dans le mélange d'une grande proportion de benzine trichlorée liquide. Le chlore agissant toujours, la masse redevient plus facilement solidifiable : la benzine trichlorée liquide s'est transformée en benzine quadrichlorée solide. A partir de ce moment on n'observe plus de changement très-notable dans l'apparence du produit. Ces modifications dans l'état physique sont très-utiles, comme je le dirai plus loin, pour isoler les uns des autres quelques-uns des produits qui se sont formés; la distillation fractionnée seule serait, dans le cas actuel, fort insuffisante, à cause de la nécessité d'employer beaucoup de matière, à cause surtout de la complexité du mélange.

Cette complexité est plus grande qu'on ne serait porté à le croire tout d'abord. Les corps signalés par M. Müller sont accompagnés de beaucoup d'autres : d'une part, de produits iodés; d'autre part, de produits chlorés isomères des précédents, car, pour la benzine comme pour la naphtaline et d'autres carbures, il y a plusieurs composés différents qui correspondent à une même formule.

La formation des produits iodés est facile à démontrer. Ils se décomposent lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur ou de la lumière. Si donc on expose au soleil une certaine quantité du mélange incolore et privé d'iode libre par la potasse, on le voit se colorer rapidement en violet par de l'iode mis en liberté. Il en est de même quand on lui fait subir l'action de la chaleur; aussi peut-on avoir recours à cette dernière action pour se débarrasser des produits iodés.

Quant à l'existence de plusieurs composés isomériques, elle me paraît mise en évidence par un certain nombre de faits que j'ai observés.

Toutefois, à cause de la trop petite quantité de produit que j'ai eue à ma disposition, je n'ai pu encore obtenir, dans un état de pureté suffisante, un second corps isomère de l'un de ceux que je décris plus loin, ceux-ci se produisant en bien plus grande abondance. Je me borne ici à signaler ce fait.

Les corps que j'ai isolés jusqu'ici, et que je présente à la Société, correspondent aux formules suivantes :

$$C^{12}H^5Cl, C^{12}H^4Cl^2, C^{12}H^3Cl^3, C^{12}H^2Cl^4, C^{12}HCl^5.$$

Si on ajoute à cette liste le chlorure de carbone $C^{12}Cl^6$, obtenu par M. Müller (1) en faisant agir le perchlorure d'antimoine sur la benzine, on a la série complète des dérivés chlorés de ce carbure.

Benzine monochlorée. — Pour la préparer, on opère, ainsi que je l'ai dit, en ayant soin seulement de distiller de temps en temps le liquide, afin de séparer ce qui passe au-dessus de 130°. De cette manière on soustrait la benzine monochlorée à l'action ultérieure du courant gazeux et on évite sa transformation en produits plus riches en chlore. Dès qu'on a recueilli assez de liquide, on le décolore en l'agitant avec quelques fragments de potasse caustique. Dans cet état, il n'est pas encore privé d'iode, puisqu'il renferme des traces de composés iodo-substitués; pour l'en débarrasser, il suffit d'exposer pendant quelques jours le flacon au soleil : les composés iodés se détruisent, l'iode devient libre et est alors absorbé par la potasse. La chaleur exerçant la même action que la lumière, on peut, pour aller plus vite, mettre le produit dans des tubes scellés et le chauffer au bain d'huile à une température élevée. Bien que ces précautions n'aient pour but que d'enlever des quantités très-faibles d'iode, elles sont indispensables si l'on veut obtenir un liquide qui ne se colore pas à la lumière. Le produit est alors soumis à une distillation fractionnée; on en sépare un liquide bouillant vers 136°, et dont l'analyse conduit à la formule

$$C^{12}H^5Cl.$$

La benzine monochlorée est un liquide incolore, très-réfringent et doué d'une odeur qui rappelle celle des amandes amères. Elle est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'éther et l'alcool.

L'acide azotique fumant l'attaque énergiquement en donnant un dérivé nitré semblable à celui que M. Riche a obtenu avec le chlorure de phényle (2).

(1) *Répertoire de Chimie pure*, p. 428 (1862).

(2) *Répertoire de Chimie pure*, p. 13 (1862).

Le sodium agit peu à froid sur la benzine monochlorée; à chaud, il la transforme plus facilement en phényle.

Si on la chauffe à une température élevée (240°) dans des tubes scellés avec du zinc ou de l'étain métallique, elle n'est pas attaquée. Mais si on emploie un alliage d'étain et de sodium, en fragments tenus espacés dans le liquide au moyen de grenaille d'étain, le mélange se solidifie. Ce mélange étant traité par l'alcool absolu, la solution filtrée abandonne par l'évaporation une matière blanche et pulvérulente qui, traitée par l'acide azotique, produit un abondant dégagement de vapeurs nitreuses, et donne de la nitrobenzine et un résidu blanc qui n'est autre chose que de l'acide stannique, susceptible d'être réduit au chalumeau avec production d'étain métallique. Le corps formé dans cette réaction me semble être un composé organo-métallique, le stanno-phényle.

Cependant je n'en ai fait encore aucune analyse, et je reviendrai prochainement sur sa production et sur son étude, en employant soit la benzine monochlorée, soit le composé bromé correspondant.

D'ailleurs les propriétés de la benzine monochlorée sont les mêmes que celles assignées par M. Riche au chlorure de phényle (1). Aussi l'identité de ces deux corps est-elle, sinon certaine, à cause du trop petit nombre de réactions étudiées jusqu'ici, au moins fort probable. A ce propos je me bornerai à signaler l'absence d'action de la potasse alcoolique sur ce corps.

Il y a quelque temps, en effet, M. Church (2), en faisant agir sur la benzine un mélange d'acide chlorhydrique et de bichromate de potasse, a obtenu un liquide qu'il a désigné sous le nom de *benzine chlorée brute* et qui se décompose en acide chlorhydrique et en benzine monochlorée, laquelle serait identique avec le chlorure de phényle. Cependant, ainsi que l'a fait remarquer M. Riche (3), l'une des réactions indiquées, mais qui, à la vérité, a été faite avec la substance brute, est très-différente de celle que donne le chlorure de phényle dans les mêmes conditions, ce qui tendrait à établir une différence entre les deux corps. Cette réaction est celle de la potasse alcoolique, qui n'exerce aucune action sur le chlorure de phényle, mais qui agit vivement sur le produit désigné sous le nom de benzine chlorée brute, en

(1) *Loco citato.*

(2) *Répertoire de Chimie pure*, p. 460 (1863).

(3) *Répertoire de Chimie pure*, p. 501 (1863).

produisant de l'acide phénique, ce que M. Church représente par la relation

$$C^{12}H^5Cl + KO,HO = C^{12}H^6O^2 + KCl.$$

J'ai fait agir la potasse alcoolique sur la benzine monochlorée pure, dans différentes conditions, sans que ce corps ait été altéré.

Le mélange de ces substances a pu être exposé dans des tubes scellés à une température de 180° pendant 48 heures, sans qu'une quantité sensible de chlorure de potassium se soit formée; les tubes de verre étaient profondément attaqués, mais le composé organique ne l'était nullement. Ainsi donc, jusqu'ici aucune différence n'est établie entre la benzine monochlorée et le chlorure de phényle. La réaction indiquée par M. Church doit dès lors être attribuée, non pas à la benzine monochlorée, mais à un autre corps, peut-être à un chlorhydrate de chlorobenzine

$$C^{12}H^5Cl,HCl,$$

dont M. Church admet la présence dans son produit brut. J'ajouterai cependant que j'ai cherché à obtenir un composé de ce genre, soit avec la benzine pure, soit avec la benzine monochlorée, et que mes expériences dans ce sens n'ont encore eu que des résultats négatifs.

Benzine bichlorée. — La benzine bichlorée est, parmi les produits chlorés de la benzine, celui qui se sépare le plus facilement des autres. Il suffit d'arrêter le courant de chlore dès que le liquide refroidi renferme une certaine quantité de cristaux. On incline alors la cornue de manière que le liquide puisse s'écouler, et on la laisse dans cette position tant que la masse n'est pas parfaitement égouttée. Le liquide est soumis de nouveau à l'action du chlore jusqu'à ce qu'il donne un second produit que l'on réunit au précédent, et ainsi de suite. En séparant ainsi chaque fois la partie solide, en même temps qu'on évite sa transformation en produits supérieurs, on simplifie sa purification. On essore les cristaux obtenus entre plusieurs doubles de papier buvard, ou mieux, pour éviter les pertes, on les lave avec un peu d'alcool froid saturé de benzine bichlorée, lequel dissout très-facilement les produits liquides qui peuvent ensuite être précipités par l'eau et recueillis. La masse est ensuite fondue dans une capsule sous une couche d'eau alcaline qui la décolore en lui enlevant l'iode libre qu'elle renferme. Après refroidissement et solidification, on décante le liquide, on lave avec de l'eau et on fait cristalliser dans l'alcool chaud. Le produit ainsi obtenu est presque entièrement pur; il suffit de le faire cristalliser de nouveau. Cette cristallisation se fait avec une grande netteté dans l'alcool et dans l'éther. Si on évapore lentement

une solution éthérée de ce corps en employant le procédé de Laurent, c'est-à-dire en abandonnant cette solution à la température ordinaire dans un matras à fond plat dont le col, long et étroit, est fermé par du papier non collé, on obtient des cristaux magnifiques dont le poids peut atteindre plusieurs grammes. Leur forme, que j'ai déterminée, dérive du prisme droit rhomboïdal. A l'analyse, ils donnent des nombres qui correspondent à la formule

$$C^{12}H^{4}Cl^{2}.$$

La benzine bichlorée fond à 52° et se solidifie de nouveau à une température à peine inférieure. Elle bout à 171° et distille sans se décomposer. Sa densité, déterminée à 20°, est 1,46. Elle est douée d'une odeur pénétrante qui excite la toux et le larmoiement; mais, en très-petite quantité, cette odeur n'est pas désagréable.

L'eau ne la dissout pas, mais l'alcool la dissout facilement, surtout à chaud. Il en est de même de l'éther. La dissolution dans ce dernier véhicule s'opère avec un abaissement de température très-sensible.

L'acide sulfurique et la potasse alcoolique n'exercent sur elle aucune action, même à chaud.

L'acide azotique fumant l'attaque vivement, en donnant deux produits nitrés légèrement solubles dans l'eau à la température ordinaire et dont l'un cristallise avec une grande netteté.

La solution de la benzine bichlorée dans l'éther sec est décomposée par le sodium et par son amalgame, sans dégagement gazeux; mais je n'ai point encore étudié les produits de cette réaction.

En même temps que ce corps, il s'en forme un autre beaucoup moins abondant, bouillant à une température très-peu différente, mais ne se solidifiant pas à 0°. Ce second corps se comporte comme un isomère du premier; cependant, faute de matière, mon travail dans cette direction n'est pas encore assez avancé pour que je puisse affirmer que ce n'est pas un mélange de benzine monochlorée et de benzine bichlorée.

Benzine trichlorée. — La benzine trichlorée peut être retirée des produits liquides qui ont servi quelque temps à la préparation de la benzine bichlorée. Pour cela, on soumet ces produits à la distillation fractionnée, après les avoir privés de la plus grande partie de la bichlorobenzine qu'ils renferment, en les refroidissant dans la glace et en séparant les cristaux formés. On refroidit de même les produits bouillant au-dessus de 215°; ils abandonnent alors des produits supérieurs, qui se solidifient. Après cette séparation on distille de nouveau les li-

quides, et comme précédemment on refroidit ce qui passe aux températures les plus basses et les plus élevées. En un mot, en ayant recours ainsi à la séparation par cristallisation et à la distillation, on arrive à séparer du mélange un liquide bouillant vers 210° à une température sensiblement constante et auquel l'analyse assigne la formule

$$C^{12}H^3Cl^3.$$

La benzine trichlorée est un liquide incolore, très-réfringent; son odeur rappelle celle de la benzine bichlorée, mais elle est beaucoup moins forte.

Je l'ai comparée à la benzine trichlorée obtenue par Mitscherlich en décomposant par la potasse le composé

$$C^{12}H^6Cl^6,$$

obtenu par l'action du chlore sur la benzine au soleil. Toutes celles de ses propriétés que j'ai étudiées jusqu'ici sont identiques avec celles de ce corps. Les deux substances sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'éther, dans l'alcool et dans la benzine. La potasse n'exerce sur elles aucune action; elles peuvent être distillées sans altération sur la baryte caustique. Le chlore et le brome ne les attaquent pas. On peut les chauffer avec de l'acide azotique fumant sans qu'elles soient altérées.

Jusqu'à présent, tout porte donc à penser que ces deux corps sont identiques.

Benzine quadrichlorée. — La benzine quadrichlorée se sépare sous forme de houppes soyeuses quand on vient à refroidir les produits de distillation qui bouillent à une température supérieure à 220°. On recueille ces cristaux, on les lave à l'alcool froid, qui ne les dissout que faiblement, et, après les avoir privés d'iode par la potasse, on les fait cristalliser dans l'alcool bouillant. En les soumettant ensuite à une distillation fractionnée, on les sépare de la benzine quintichlorée qui les accompagne et qui bout à une température plus élevée de 35° environ. Il ne reste plus alors qu'à faire cristalliser encore une fois dans l'alcool bouillant pour avoir un produit pur dont l'analyse conduit exactement à la formule

$$C^{12}H^2Cl^4.$$

Ainsi obtenue, la benzine quadrichlorée se présente sous la forme de cristaux soyeux, longs et brillants, d'une blancheur parfaite et d'une odeur analogue à celle des produits précédents, mais moins

prononcée. Elle fond vers 134° et se solidifie dès que la température s'abaisse au-dessous de ce point; elle bout à 240° et se volatilise sans décomposition.

Insoluble dans l'eau, elle se dissout à peine dans l'alcool froid. L'alcool bouillant la dissout mieux. Il en est de même de l'éther.

En raison de l'absence d'action de l'acide azotique sur la benzine trichlorée, il était intéressant de savoir s'il en serait de même pour la benzine quadrichlorée, ne fût-ce que comme vérification de cette remarque de Laurent, que les corps du genre de ceux-ci, qui renferment le chlore et l'hydrogène dans les proportions nécessaires pour former de l'acide chlorhydrique, sont doués d'une stabilité plus grande à l'égard de l'acide azotique. Or la benzine quadrichlorée est attaquée, à chaud surtout, par l'acide azotique fumant, en produisant un composé azoté, solide à la température ordinaire et susceptible de cristalliser avec une grande netteté.

L'acide sulfurique ne semble pas agir sur ce corps même à chaud.

Benzine quintichlorée. — Ce composé se sépare par la distillation fractionnée des produits solides dont le point d'ébullition est voisin de 275°. Il cristallise très-facilement et tapisse le col de la cornue dans laquelle on l'a distillé d'aiguilles brillantes et disposées en étoiles. Cependant je n'en ai pas encore eu assez pour le purifier suffisamment et décrire exactement ses propriétés.

En terminant, je ferai remarquer que les corps qui font l'objet de cette note semblent appartenir à des séries isomériques différentes. Cela est indiqué par le contraste que l'on observe en comparant entre eux leurs points de fusion :

$C^{12}H^5Cl$	reste liquide à 0°
$C^{12}H^4Cl^2$	fond à 52°
$C^{12}H^3Cl^3$	reste liquide à 0°
$C^{12}H^2Cl^4$	fond à 134°
$C^{12}HCl^5$	» »

De plus, en comparant de même leurs propriétés chimiques, on voit encore la benzine trichlorée présenter une particularité notable : elle n'est pas attaquée par l'acide azotique fumant, qui agit énergiquement sur les autres. La découverte d'une seconde benzine trichlorée peut seule faire savoir si cette réaction doit être interprétée dans le sens de deux séries isomériques ou dans le sens de la remarque de Laurent. Enfin l'existence d'une seconde benzine bichlorée et d'autres liquides à points d'ébullition élevés vient encore à l'appui de cette manière de voir.

Le manque de produits m'a seul empêché de pousser plus loin ces comparaisons.

On s'expliquera facilement ce défaut de matériaux, qui m'a arrêté en différents points de ces recherches, si l'on songe, d'une part, au volume énorme de chlore gazeux qu'il faut faire agir pour obtenir une quantité notable de produit, la moitié de ce chlore disparaissant sous forme d'acide chlorhydrique; d'autre part, à la nécessité d'employer de la benzine pure et cristallisable, afin de simplifier le problème déjà fort compliqué de la séparation de ces différents composés. Ayant employé une quantité considérable de benzine, je pourrai bientôt étudier plus complétement chacun des corps dont je viens de parler, et peut-être isoler quelques-uns des corps isomères que j'ai entrevus et qui accompagnent les autres.

Je n'aurais pas encore présenté à la Société ces premiers résultats de mon travail s'il n'était venu à ma connaissance, dans ces derniers temps, qu'une note relative à la benzine bichlorée, et qui n'a encore été reproduite par aucune publication française, a paru dans un journal allemand. J'ai donc voulu seulement me conserver le droit de continuer mon travail.

Ces recherches ont été exécutées dans le laboratoire de M. Berthelot.

ur la transformation du chlorure de benzoyle en alcool benzoïque, par M. E. LIPPMANN.

En comparant la formule d'un chlorure monobasique $\mathrm{C^7H^5OCl}$, par exemple, à celle de l'aldéhyde correspondante $\mathrm{C^7H^6O}$, on s'aperçoit que la théorie n'exclut pas la possibilité de transformer le chlorure en aldéhyde en substituant l'hydrogène au chlore.

Comme ces chlorures sont des corps que l'eau décompose très-facilement, on ne peut pas s'attendre à obtenir ce résultat par les moyens ordinaires, avec le zinc et l'acide sulfurique, ou avec l'amalgame de sodium et l'eau. Il faut se servir pour cela de l'hydrogène tout à fait sec.

J'ai fait passer à travers de l'amalgame de sodium recouvert d'une couche de chlorure de benzoyle un courant lent d'acide chlorhydrique suffisamment sec. Je m'étais assuré auparavant, par une analyse, que le chlorure qui était resté plusieurs jours en contact avec l'amalgame de sodium n'avait pas changé de composition.

L'amalgame de sodium doit-être liquide, par conséquent contenir peu de sodium, autrement il y a formation d'autres produits. Il ne

se dégage pendant la réaction que peu d'hydrogène libre, preuve que la majeure partie de cet élément est absorbée.

Au bout de quelques jours, on a séparé le liquide de l'amalgame. Pour décomposer le chlorure restant, on y a ajouté de la potasse et on a agité avec de l'éther qu'on a distillé, puis on a fractionné le liquide restant. C'est une huile d'une odeur agréable qui bout entre 206 et 212° centigrades; comme résidu, on obtient un corps résineux brun.

L'analyse du liquide distillé a donné les nombres suivants :

I. 0,234 de matière ont donné 0,664 CO^2 et 0,1626 H^2O.

II. 0,320 de matière ont donné 0,9105 CO^2 et 0,2186 H^2O.

	Théorie : C^7H^8O	Trouvé I.	Trouvé II.
C	77,70 %	77,38 %	77,59 %
H	7,40	7,70	7,58

On voit que la substance présente la composition de l'alcool benzoïque, mais elle aurait pu n'être qu'un isomère. Une partie de la substance fut décomposée par l'acide azotique dans un tube scellé. Lorsqu'on ouvrit le tube, il s'y forma des cristaux d'un acide possédant toutes les propriétés de l'acide benzoïque. J'ai transformé ce dernier en sel d'argent et j'ai dosé l'argent dans ce sel.

0,520 du sel donnèrent 0,246 d'argent.

	Théorie : $C^7H^5AgO^2$.	Trouvé.
Ag	47,1 %	47,3 %

Une autre partie fut employée à la production de l'éther acétique. On a procédé à cette transformation en dissolvant dans le liquide la quantité de sodium nécessaire d'après la théorie; en y ajoutant ensuite du chlorure d'acétyle, il se forme un liquide d'odeur aromatique en même temps que du chlorure de sodium. Le liquide a été distillé; il bout entre 205 et 212° centigrades. L'éther acétique de l'alcool benzoïque

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^7H^7 \end{matrix}\right\} O$$

bout à 210° centigrades.

0,367 de matière donnèrent 0,9735 CO^2.

— — — 0,2270 H^2O.

	Théorie : $\left.\begin{matrix} C^7H^7 \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\} O$.	Expérience.
C	72,0	72,34
H	6,6	6,89

On voit donc que la réaction se passe d'après les formules suivantes :

$$\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\ Cl\end{matrix}\right\} + 2H = \left.\begin{matrix}C^7H^5O\\ H\end{matrix}\right\} + ClH.$$

$$\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\ H\end{matrix}\right\} + 2H = \left.\begin{matrix}C^7H^7\\ H\end{matrix}\right\}O.$$

Il se produit d'abord de l'aldéhyde benzoïque, et cette aldéhyde s'unit ensuite, comme dans les expériences de M. Friedel, avec 2H pour former l'alcool benzoïque.

Sur le bromure de benzylidène et sur deux hydrocarbures qui en dérivent, par MM. MICHAELSON et LIPPMANN.

Les hydrocarbures diatomiques sont d'une grande importance pour les théories de la chimie organique. Les idées de substitutions, d'atomicité, d'isomérie, se sont développées en particulier par les faits qui ont été mis en évidence par l'étude de ces corps. Mais si bien étudiés que soient plusieurs hydrocarbures diatomiques de la série C^nH^{2n}, aussi peu l'on connaît encore les hydrocarbures polyatomiques de la série aromatique.

L'aldéhyde acétique est isomère, comme on sait, avec l'oxyde d'éthylène. On a essayé d'expliquer cette isomérie en admettant que ces deux corps sont les oxydes de deux hydrocarbures isomères, l'éthylidène et l'éthylène.

La même manière de voir peut être appliquée à la série aromatique. En partant d'un hydrocarbure C^7H^6 commun aux combinaisons benzoyliques, on voit que l'essence d'amandes amères (oxyde de benzylidène) C^7H^6O, correspondant à l'aldéhyde ordinaire (oxyde d'éthylidène), est isomère avec l'*oxyde de benzylène* encore inconnu et qui correspondrait à l'oxyde d'éthylène. On peut donc ainsi admettre l'existence de deux radicaux différents, le benzylidène et le benzylène. A ce point de vue le corps $C^7H^6Cl^2$, découvert par M. Cahours et nommé par lui chlorobenzol, serait le chlorure de benzylidène, nom qui nous paraît plus convenable et qui évite une confusion avec les combinaisons du benzol ou benzine C^6H^6.

Nous nous sommes proposé d'isoler l'hydrocarbure C^7H^6 ou son polymère en prenant pour point de départ l'essence d'amandes amères. Les chlorures étant plus difficilement attaqués par le sodium que les bromures correspondants, nous avons été obligés de chercher à préparer d'abord le bromure de benzylidène $C^7H^6Br^2$, qui était encore inconnu. Pour atteindre ce but, l'essence d'amandes amères a été

traitée par le perbromure de phosphore. Comme la réaction est très-vive, il ne faut ajouter le perbromure que peu à peu; on ait ensuite digérer le liquide au bain-marie, pendant quelques heures, avec un excès de perbromure, pour être certain que la transformation de l'essence est aussi complète que possible. Si on ajoute le bromure de phosphore trop vite, une décomposition du liquide et même la carbonisation de la substance peut se produire. La combinaison est lavée avec une solution étendue de potasse pour séparer l'oxybromure de phosphore, le bromure de benzoyle et l'acide benzoïque. L'essence d'amandes amères, qui se trouve toujours en quantités notables malgré l'excès de bromure de phosphore employé, est éliminée par un lavage avec une solution concentrée de bisulfite de soude; on dessèche ensuite la substance sur le chlorure de calcium. Le liquide ne peut pas être distillé à la pression ordinaire, car il se décomposerait en partie avec dégagement d'acide bromhydrique et laisserait un résidu noir. Il a donc fallu faire cette distillation dans le vide. Les premières et les dernières portions ont été rejetées.

Les analyses ont donné les nombres suivants :

0gr,353 de substance ont donné 0,5270 de bromure d'argent et 0,0009 d'argent.

0gr,412 ont donné 0,5126 d'acide carbonique et 0,0981 d'eau.

	Trouvé.	Calculé d'après la formule : $\text{Є}^7H^6Br^2$
C	33,92	38,60
H	2,65	2,40
Br	63,70	64,00

Le bromure de benzylidène est un liquide très-réfringent et qui, à la lumière, se colore faiblement en rouge. Il est très-soluble dans l'alcool et l'éther et insoluble dans l'eau. Sous une pression de 20 millimètres de mercure, il distille entre 130 et 140°.

Le sodium n'agit pas sur ce corps à la température ordinaire. La réaction a lieu seulement vers 180°; mais à cette température elle est violente et très-irrégulière, ce qui fait qu'il vaut mieux n'opérer que sur de petites quantités, 60 à 80 grammes, à la fois. On chauffe avec la lampe à gaz, en ayant soin d'enlever celle-ci aussitôt que la réaction commence, sans cela le sodium pourrait prendre feu. La masse solide est épuisée par l'éther anhydre; on filtre, on évapore l'éther et on ajoute de nouveau du sodium.

Ces opérations sont répétées trois ou quatre fois jusqu'à ce que le métal ne soit plus attaqué. Il se dégage, surtout dans le commence-

ment de l'opération, une combinaison bromée volatile qui attaque fortement les yeux. Le produit de la réaction forme maintenant une masse presque noire, demi-liquide, qui a été soumise à la distillation au bain d'huile. Il a passé un liquide bouillant d'une manière constante à 109°, après deux rectifications sur du sodium, et auquel l'analyse assigne la formule du toluène $Ꞓ^7H^8$.

$0^{gr},2702$ de substance ont donné 0,9037 d'acide carbonique et 0,2166 d'eau.

	Trouvé.	Calculé d'après la formule : $Ꞓ^7H^8$.
C	91,19	91,30
H	8,90	8,69
	100,09	99,99

Ces nombres ont été confirmés par une détermination de la densité de vapeur d'après la méthode de Gay-Lussac.

Matière	$0^{gr},1666$
Hauteur du mercure	$165^{mm.}$
Température de la vapeur	168°
Température de l'air	24°
Baromètre	$764^{mm.}$
Volume de la vapeur	$83^{c.c.}$

La densité trouvée est 3,21. La théorie exige 3,18.

Le résidu contenu dans la fiole après la distillation du toluène était une résine noire, qui n'a pu être purifiée par cristallisation; mais en la distillant dans un courant de vapeur d'eau, il passe des gouttes jaunes huileuses, qui se prennent bientôt par le refroidissement en une masse solide cristalline. Ce corps a été purifié par des cristallisations successives dans l'éther pour enlever une huile jaune qui accompagne toujours les cristaux.

L'analyse a fourni des nombres concordant avec la formule

$$Ꞓ^{14}H^{14}.$$

I. $0^{gr},2896$ ont donné 0,9767 d'acide carbonique et 0,2136 d'eau.

II. $0^{gr},255$ ont donné 0,8596 $ꞒꝊ^2$ et 0,1953 $H^2Ꝋ$.

III. $0^{gr},265$ ont donné 0,8953 $ꞒꝊ^2$ et 0,1874 $H^2Ꝋ$.

	Trouvé			
	I.	II.	III.	Calculé.
$Ꞓ^{14}$	91,91	91,96	91,67	92,12
H^{14}	8,18	8,51	7,86	7,88
	100,09	100,47	99,53	100,00

Il est insoluble dans l'eau, mais extrêmement soluble dans l'éther. Il faut évaporer la solution éthérée jusqu'à un très-petit volume pour l'obtenir à l'état solide ; il cristallise alors en longs prismes incolores, doués d'une odeur particulière et qui fondent vers 52°.

MM. Cannizzaro et Rossi (1) ont obtenu, par l'action du sodium sur le chlorure de benzyle C^7H^7Cl, un hydrocarbure cristallisable, le benzyle

$$\left.\begin{matrix} C^7H^7 \\ C^7H^7 \end{matrix}\right\}$$

dont le point de fusion est à 52°.

La composition est, comme on le voit, la même ; mais la manière dont ces deux corps se comportent avec le brome est si différente, qu'on ne peut guère admettre qu'une isomérie. M. Fittig (2) a fait dans ces derniers temps des recherches relatives à l'action du brome sur le benzyle de MM. Cannizzaro et Rossi. Il n'a pu obtenir que des produits de substitution tels que

$$C^{14}H^{12}Br^2 \quad \text{et} \quad C^{14}H^{13}Br,$$

tandis que le corps que nous avons obtenu est diatomique, car il s'unit directement à 2 équivalents de brome sans qu'il y ait de l'hydrogène éliminé.

Si l'on ajoute du brome à une solution éthérée de notre hydrocarbure, la couleur du brome disparaît et il se sépare immédiatement un corps blanc cristallin qu'on a lavé à l'éther et soumis à l'analyse.

0gr,3464 ont donné 0,3803 de bromure d'argent et 0,001 d'argent métallique.

0gr,3562 ont donné 0,642 d'acide carbonique et 0,1346 d'eau.

	Trouvé.	Calculé.
C	49,12	49,12
H	4,19	4,09
Br	46,95	46,75

Ces nombres s'accordent bien avec la formule

$$C^{14}H^{14}Br^2.$$

Ce corps cristallise en très-petites aiguilles soyeuses très-légères. Il est insoluble dans l'eau et très-peu soluble dans l'alcool et l'éther. Il ne fond pas, mais commence à noircir vers 200°.

(1) *Comptes rendus*, t. LIII, p. 541 (1861) et *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 11 (1862).

(2) *Zeitschrift für Chemie* (1865).

L'action du sodium sur le bromure de benzylidène est représentée par les équations suivantes :

$$C^7H^6Br^2 + 2Na + 2H = C^7H^8 + 2NaBr.$$

$$2[C^7H^6Br^2] + 4Na + 2H = C^{14}H^{14} + 4NaBr.$$

L'hydrogène libre provient de ce que, par la violence de la réaction, une partie du bromure subit une altération plus profonde avec dégagement d'acide brombydrique. Le sodium décompose l'acide libre en bromure de sodium et hydrogène qui se porte sur les groupes

$$C^7H^6 \quad \text{et} \quad C^{14}H^{12}.$$

Nous proposons de nommer l'hydrocarbure solide *isobenzyle*, pour le distinguer de son isomère obtenu avec le chlorure de benzyle.

On pourrait exprimer cette isomérie par les formules suivantes :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^7H^7 \\ C^7H^7 \end{matrix}\right\}}_{\text{Benzyle de Cannizzaro.}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^7H^6 \\ C^7H^6 \end{matrix}\right\} H^2.}_{\text{Isobenzyle.}}$$

On voit que ces formules peuvent expliquer les réactions et l'isomérie. Dans le premier cas, il y a simplement un dédoublement de

$$C^7H^7,$$

tandis que dans l'autre cas le groupe se dédouble et fixe 2H.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE MINÉRALE.

Préparation de l'oxygène, par M. CARLEVARIS (1).

L'auteur chauffe au rouge naissant un mélange de peroxyde de manganèse et de sable siliceux ; ce dernier agit comme acide, forme

(1) *Les Mondes* (correspondance), t. VIII, p. 606.

du silicate de protoxyde de manganèse, et la moitié de l'oxygène du peroxyde se dégage.

Avec 100 grammes de peroxyde de manganèse au titre de 75 p. % et 400 grammes de sable, M. Carlevaris a obtenu 7 litres d'oxygène.

Sur la nature organique du diamant, par M. GŒPPERT (1).

D'après l'ouvrage publié par l'auteur, le diamant serait d'origine neptunienne; il aurait été à un certain moment à l'*état mou*, attendu que souvent il porte à sa surface des impressions de grains de sable et d'autres cristaux, et à l'intérieur des empreintes végétales. D'après cela le diamant semblerait être le produit final de la décomposition chimique de substances végétales.

On sait d'ailleurs que la chaleur transforme le diamant en une substance graphitoïde, ce qui doit exclure une origine plutonique.

Sur l'azote dissous dans l'eau, par M. GROVE (2).

M. Grove a fait bouillir de l'eau, puis il l'a introduite dans un tube recourbé 2 fois à angle droit et fermé par un bout; il l'a fait bouillir de nouveau et il a achevé de remplir le tube avec de l'huile d'olive pure. L'extrémité de la branche ouverte fut alors plongée dans un vase contenant la même huile. L'eau qui semblait ne devoir plus contenir aucun gaz en dissolution en a dégagé cependant une certaine quantité dans l'huile lorsqu'on a porté une troisième fois cette eau à l'ébullition. On a reconnu que ces bulles de gaz étaient de l'*azote pur*, ce qui prouve, dit M. Grove, que l'on ne peut chasser entièrement l'azote de l'eau, et qu'une eau absolument exempte de gaz est encore inconnue.

L'oxygène avait pu, à la vérité, être absorbé par l'huile; dans tous les cas, l'expérience confirme l'opinion que l'ébullition n'a lieu que quand le liquide renferme des bulles de gaz en dissolution.

Sur le phosphure de magnésium, par M. Th. B. BLUNT (3).

Dans un tube de verre peu fusible on a introduit deux nacelles de verre renfermant, l'une de la limaille de magnésinm, l'autre du phosphore. On a fait passer dans le tube un courant de gaz carbonique,

(1) *Les Mondes*, t. VIII, p. 553.

(2) *Bulletin de la Société d'encouragement*, t. XII, p. 309; *Breslauer Gewerbeblatt*, et Dingler's, *Polytechnisches Journal*.

(3) *Journal of the Chemical Society*, 2e série, t. III, p. 106. Mai 1865.

en le dirigeant du phosphore vers le magnésium, puis on a porté au rouge ce dernier, en même temps qu'on chauffait le phosphore jusqu'à volatilisation. En arrivant sur le magnésium chauffé, la vapeur de phosphore s'y est combinée en produisant une vive incandescence. En continuant à chauffer le métal au milieu de la vapeur de phosphore, on le convertit en une masse noire légèrement cohérente qui se désagrége facilement en une poudre noire semblable au noir de fumée; sa stabilité est vraiment remarquable. Pur, il demeure inaltéré pendant des semaines entières dans l'acide chlorhydrique concentré; mais lorsqu'il est mélangé avec du magnésium métallique, l'acide chlorhydrique en dégage de l'hydrogène phosphoré. A l'abri du contact de l'air, on peut le chauffer au rouge sans l'altérer; lorsqu'on le chauffe dans un courant d'air il s'oxyde. Le phosphure de magnésium a donné à l'analyse des nombres qui conduisent à la formule

$$PhMg^3.$$

Sur la composition des molybdates alcalins, par M. Marc DELAFONTAINE (1).

L'auteur, sur l'invitation de M. Marignac, a repris l'étude des fluoxymolybdates à l'effet de s'assurer si ces composés manifesteraient les intéressantes relations d'isomorphisme constatées par ce savant entre les fluoxytungstates, fluoxyniobates et fluotitanates.

Berzélius n'a fait connaître que la composition du fluoxymolybdate de potasse.

Préalablement M. Delafontaine a cru devoir se livrer à un travail de révision sur la composition des molybdates alcalins, vu l'incertitude qui règne sur la composition de plusieurs d'entre eux et la divergence des formules données par plusieurs chimistes.

L'auteur s'est surtout attaché aux molybdates alcalins qui offren des formes cristallines déterminables. Il accepte le nombre proposé par MM. Svanberg et Struve pour représenter l'équivalent du molybdène, et il adopte pour l'acide molybdique la formule MoO^3 et l'équivalent 875.

Molybdate neutre de potasse. — MM. Svanberg et Struve ont décrit un molybdate neutre contenant 1/2 Aq; l'auteur n'a pas pu reproduire ce sel. En traitant par l'eau le produit de la fusion de 1 équiv. d'a-

(1) *Archives des sciences physiq. et naturelles de Genève*, t. XXIII. Mai 1865. — Les formes cristallines des sels décrits dans ce mémoire ont été déterminées par M. C. Marignac.

cide molybdique avec 1 équiv. de carbonate de potasse, il a obtenu un sel cristallisant en prismes hexaèdres réguliers limpides et incolores.

La formule qui représente ce sel est :

$$KO,MoO^3 + 5Aq.$$

Ce sel, fondu avec du carbonate neutre de potasse, ne déplace pas d'acide carbonique ; il est très-soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante. Il n'est pas efflorescent. Vers 100° il perd la totalité de son eau ; il éprouve la fusion ignée au-dessous du rouge et se solidifie en un verre blanc à structure radiée.

Molybdate 7/3 acide de potasse. — Ce sel a déjà été décrit par MM. Svanberg et Struve sous le nom de sel double de bi- et tri-molybdate. L'auteur l'a obtenu d'une manière constante en traitant l'acide molybdique par du carbonate de potasse même en excès, évaporant à sec et reprenant le résidu par une quantité d'eau chaude suffisante seulement pour le redissoudre. Au bout de quelques jours la liqueur dépose des cristaux striés appartenant au système du prisme rhomboïdal oblique et isomorphes avec ceux du molybdate d'ammoniaque ordinaire de MM. Struve et Svanberg

$$2AzH^4O,5MoO^3,3HO.$$

Le molybdate de potasse dont il s'agit ne peut être purifié par cristallisation ; l'eau pure le décompose soit à froid, soit à chaud en trimolybdate insoluble et en molybdate neutre

$$3KO,7MoO^3 = 2(KO,3MoO^3) + KO,MoO^3.$$

Les cristaux du molybdate acide, étant très-petits, peuvent être purifiés suffisamment en les comprimant entre des doubles de papier joseph.

Les nombres obtenus par MM. Svanberg et Struve s'accordent mieux encore avec la formule

$$3KO,7MoO^3 + 4Aq$$

admise par M. Delafontaine qu'avec la formule

$$4KO,9MoO^3 + 6Aq$$

admise par les auteurs précédents.

Trimolybdate de potasse. — Ce sel résulte, comme il vient d'être dit, de l'action de l'eau sur le sel précédent ; c'est un précipité blanc caséeux. L'eau bouillante en dissout une petite quantité et le dé-

pose par le refroidissement sous forme d'aiguilles blanches, flexibles, soyeuses et enchevêtrées.

M. Delafontaine s'accorde avec MM. Struve et Svanberg pour attribuer à ce sel la formule :

$$KO,3MoO^3 + 3Aq.$$

Molybdates acides divers. — On les obtient en traitant les molybdates acides déjà décrits par l'acide azotique; mais comme ils sont insolubles et amorphes, l'auteur n'a pas cru devoir s'en occuper d'une manière spéciale.

Molybdate neutre de soude. — L'auteur n'a pas obtenu ce sel sous la forme des rhomboèdres aigus décrits par MM. Svanberg et Stuve; il l'a toujours obtenu en très-petites tables nacrées paraissant appartenir au système du prisme droit rhomboïdal. On obtient ce sel en fondant équivalents égaux d'acide molybdique et de carbonate de soude.

La formule du molybdate neutre de soude paraît bien être :

$$NaO,MoO^3 + 2Aq$$

et s'accorde bien d'ailleurs avec les analyses de MM. Svanberg et Struve et celles de M. Zwenker. L'auteur n'a pu obtenir le molybdate neutre de soude à 10 équiv. d'eau, isomorphe avec le sulfate de soude ordinaire, et qui a été mentionné par M. Gentele.

Molybdate 7/3 *acide de soude.* — M. Zwenker a signalé ce sel acide et lui a attribué la formule

$$4NaO,9MoO^3 + 28Aq.$$

Lorsqu'on traite avec ménagement par l'acide azotique une dissolution chaude d'acide molybdique dans le carbonate de soude, on obtient par le refroidissement le sel acide dont il s'agit sous la forme de cristaux très-nets et très-réfléchissants. Par l'évaporation spontanée les cristaux sont plus volumineux, mais très-peu réfléchissants. Les déterminations cristallographiques de M. Marignac s'accordent avec celles de M. Zwenker; les cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal oblique, portant sur ses angles les faces *m* de l'octaèdre à base rhombe qui en dérive.

Ces cristaux s'effleurissent rapidement dans un air sec.

Les analyses de M. Delafontaine, qui s'accordent avec celles de M. Zwenker, sont mieux interprétées par la formule :

$$3NaO,7MoO^3 + 22Aq.$$

Molybdate neutre d'ammoniaque. — L'auteur n'ajoute rien à l'histoire

de ce sel qui est anhydre, peu stable, et dont la forme, déterminée il y a six ans par M. Marignac, dérive du prisme rhomboïdal oblique.

Molybdate 7/3 *acide d'ammoniaque.* — C'est le molybdate le plus anciennement connu et qui se forme le plus habituellement lorsqu'on traite l'acide molybdique par l'ammoniaque même en assez grand excès. On obtient ainsi très-souvent des cristaux volumineux; ceux-ci, traités par l'eau pure et bouillante, se décomposent en un sel plus acide.

Les chimistes sont très-divisés à l'égard de la composition de ce sel. Voici les diverses formules proposées :

$AzH^4O,MO^3 + HO$ (M. Marignac et M. Delffs)
$AzH^4O,4MoO^3 + 3HO$ (M. R. Maly)
$2AzH^4O,5MoO^3 + 3HO$ (MM. Svanberg et Struve).

Ce sel étant isomorphe avec le molybdate 7/3 acide de potasse, il est naturel de lui attribuer la même formule :

$$3AzH^4O,7MoO^3 + 4Aq.$$

L'auteur a dosé l'eau et l'acide du sel; ses résultats s'accordent, pour l'acide molybdique, avec ceux de MM. Svanberg et Struve.

Le dosage de l'eau et de l'acide molybdique, fait par M. Delafontaine, s'accorde parfaitement avec la formule ci-dessus d'un molybdate acide 7/3 avec 4 équiv. d'eau (1).

Molybdates ammonio-sodiques. — L'auteur a obtenu accidentellement deux produits contenant à la fois de l'ammoniaque et de la soude, en traitant par l'acide azotique une dissolution de soude dans l'acide molybdique additionnée d'une quantité notable de molybdate d'ammoniaque.

L'un de ces sels correspond au type

$$3RO,7MoO^3$$

avec la formule

$$(2\,{}^1/_3\,AzH^4O, {}^2/_3\,NaO),7MoO^3 + 5Aq.$$

On n'a pas pu décider si les cristaux appartenaient aux système du prisme rhomboïdal droit ou du prisme rhomboïdal oblique.

L'autre sel ammonio-sodique semblerait correspondre, d'après sa composition, au type

$$2RO,5MoO^3.$$

Les cristaux se rapportent au type du prisme rhomboïdal oblique.

(1) L'analyse de ce sel, faite par M. Berlin, fournit aussi pour l'acide molybdique des nombres peu différents.

En résumé, on voit que les molybdates ne paraissent pas être, à beaucoup près, aussi nombreux que les tungstates.

Les molybdates acides des bases alcalines, susceptibles de fournir des cristaux bien définis, ont tous une composition répondant à la formule

$$3RO,7MoO^3 + n\,Aq,$$

lesquels, à la valeur de *n* près, correspondent à plusieurs des tungstates décrits par M. Marignac.

Silico-molybdates. — Les tentatives de l'auteur pour obtenir des silico-molybdates analogues aux silico-tungstates ont été infructeuses.

Fluoxymolybdates. — L'auteur, qui s'occupe de l'étude de ces composés, annonce les premiers résultats obtenus. Il a produit le fluoxymolybdate potassique cristallisé

$$KMoFl^4O^2 + 3Aq$$

isomorphe avec le fluoxytungstate correspondant.

Le fluoxymolybdate de zinc qui a pour formule

$$ZnMoFl^4O^2 + 6Aq$$

ne correspond pas au fluoxytungstate, mais sa forme est identique avec celle des fluostannates, fluotitanates et fluozirconates de zinc et de nickel. On a donc deux nouveaux exemples de composés dans lesquels il y a remplacement de l'oxygène par le fluor, atome à atome. (Le fluor a été doublé ici comme élément biatomique par rapport à l'oxygène.)

CHIMIE ANALYTIQUE.

Nouvelle méthode pour l'analyse organique, par M. A. LADENBURG (1).

Lorsqu'il s'agit d'analyser une substance organique ternaire renfermant du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, on peut déterminer trois quantités indépendantes l'une de l'autre et qui servent à établir la composition de cette substance, savoir :

A, la quantité d'acide carbonique formée,

B, la quantité d'eau formée,

D, la quantité d'oxygène consommée pour la combustion.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXV, p. 1. [Nouv. sér., t. LIX.] Juillet 1865.

Les trois inconnues, savoir : les quantités de charbon c, d'hydrogène h, d'oxygène o, contenues dans la matière à analyser, sont déterminées à l'aide des équations suivantes :

$$[1] \qquad c = A\,\frac{6}{22},$$

$$[2] \qquad h = B\,\frac{1}{9},$$

$$[3] \qquad o = A\,\frac{16}{22} + B\,\frac{8}{9} - D.$$

Dans la méthode actuellement en usage pour l'analyse organique, on détermine A et B. L'auteur en décrit une nouvelle qui a pour but la détermination de A et de D.

Cette méthode consiste à brûler la substance organique avec un mélange d'iodate d'argent pur et d'acide sulfurique concentré. On connaît le poids d'iodate d'argent employé, sel qu'il est facile d'obtenir à l'état de pureté. Ce sel peut être chauffé avec l'acide sulfurique jusqu'à 300°, sans dégager d'oxygène. Mais lorsqu'on chauffe ce mélange avec des matières organiques, celles-ci sont brûlées complétement vers 170°. Bien peu exigent une température plus élevée. Il se forme de l'acide carbonique qui se dégage et de l'eau qui est absorbée par l'excès d'acide sulfurique. Cette oxydation s'accomplit aux dépens de l'acide iodique mis en liberté par l'acide sulfurique. Cet acide iodique, en cédant son oxygène, se convertit en acide iodhydrique

$$HI\Theta^3 - \Theta^2 = HI.$$

Mais comme ce dernier acide, en réagissant sur l'acide sulfurique, donnerait de l'acide sulfureux, il faut en empêcher la formation. Pour cela il suffit d'employer un excès d'acide iodique (par conséquent d'iodate d'argent) : l'acide iodhydrique réagissant sur l'acide iodique, il se forme de l'eau et de l'iode

$$HI\Theta^3 + 5HI = 6I + 3H^2\Theta.$$

Les choses se passent donc comme si l'oxydation s'effectuait aux dépens de l'acide iodique anhydre qui, en cédant son oxygène, rendrait l'iode libre.

L'opération se fait dans un tube scellé qu'on chauffe dans un bain d'air vers 200°. Après le refroidissement on pèse le tube, puis on ramollit la pointe à la lampe; l'acide carbonique se dégage. On fait ensuite le vide dans le tube, on laisse rentrer l'air et on le pèse de nouveau.

La différence de poids représente l'acide carbonique qui s'est formé. On connaît donc A.

Reste à connaître D, c'est-à-dire la quantité d'oxygène employée, ou la quantité d'iodate d'argent décomposée. Pour cela on ajoute de l'eau au résidu contenu dans le tube et qui renferme, avec l'excès d'acide sulfurique, du sulfate d'argent et de l'iode libre. Au contact de l'eau l'iode libre disparaît aussitôt : il se forme de l'iodure et de l'iodate d'argent. Le résultat final peut être exprimé ainsi : une certaine quantité d'iodate d'argent est devenue iodure en cédant tout son oxygène à la matière organique, et il est resté un excès d'iodate. Connaissant celui-ci, il suffit de le défalquer de la quantité totale d'iodate employée pour connaître aussi la quantité d'iodure formé, et par conséquent la quantité d'oxygène consommée. Or, il est facile de déterminer l'excès d'iodate d'argent en ajoutant à la liqueur acide de l'iodure de potassium et en dosant à l'aide de l'acide sulfureux (1).

Tel est le principe de la nouvelle méthode. Quant aux détails, nous renvoyons le lecteur au Mémoire original.

Sur le dosage de l'urée et de l'ammoniaque dans l'urine, par M. F. RAUTENBERG (2).

La présence du chlorure de sodium dans l'urine occasionne des erreurs dans le dosage de l'urée par le procédé de M. Liebig. MM. W. Henneberg, F. Stohmann et F. Rautenberg, dans un travail publié il y a deux ans (3), se sont demandé si, au moyen de tables de corrections, il ne serait pas possible d'éviter l'élimination préalable du chlore. L'auteur, en opérant sur des mélanges renfermant, en proportion variables, de l'urée, du sel marin et du sulfate de soude, a trouvé ce n'est qu'entre des limites étroites qu'on peut faire usage d'un table de correction.

Lorsqu'une dissolution renferme beaucoup de chlorure de sodium, relativement à l'urée, la réaction avec le carbonate de soude pour constater l'excès de sel de mercure n'a plus le caractère de netteté nécessaire. On remédie à cet inconvénient en remplaçant le carbonate par le bicarbonate. On a ainsi un réactif pour l'azotate de mercure

(1) Méthode de Bunsen. Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLI, p. 339.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIII, p. 55. [Nouv. sér., t. LVII.] Janvier 1865.

(3) *Bulletin de la Société chimique*, p. 223 (1863).

seul, le bichlorure de mercure qui se forme aux dépens du sel marin que renferme l'urine n'étant pas précipité par le bicarbonate.

Voici la manière d'opérer ; on prend deux portions égales de la liqueur renfermant l'urée et on ajoute à l'une quelques parties d'acide azotique et ensuite de la liqueur normale d'azotate de mercure, jusqu'à ce qu'il y ait un précipité permanent. Au moyen du nombre de centimètres cubes de dissolution de sel mercurique employés, on calcule la quantité de chlorure de sodium que contient le liquide. La seconde portion sert à la détermination de l'urée; on n'ajoute point d'acide et on neutralise l'acide azotique au fur et à mesure qu'il est mis en liberté, par de petites portions de carbonate de chaux pur. On est sûr que toute l'urée est précipitée lorsqu'une goutte du liquide présente la coloration jaune avec le bicarbonate de soude.

Les expériences de l'auteur, effectuées comme nous venons de l'indiquer, ont conduit aux résultats suivants. L'urée, dans l'urine des herbivores, peut être dosée à 1 ou 2 milligrammes près, $0^{c.c.}1$ de liqueur normale de sel de mercure, équivalant à 1 milligramme d'urée, tandis que dans les expériences rapportées dans le travail de MM. Henneberg, Stohmann et Rautenberg dont il est fait mention plus haut, l'approximation était de 5 milligr. seulement. Ce procédé n'a pas été essayé sur l'urine de l'homme et des carnivores, mais il n'est pas douteux qu'il ne conserve dans ce cas le même degré de précision.

L'auteur a trouvé que la méthode de M. F. Mohr (1) n'est pas applicable lorsqu'on a affaire à l'urine des herbivores. L'ébullition avec la potasse détermine la transformation de matières extractives neutres en acides qui neutralisent en partie l'alcali. Chacune des méthodes de MM. Boussingault, Schlösing et Neubauer ont donné des nombres constants et comparables.

D'après l'auteur, la quantité d'ammoniaque est de 0 à 0, 009 p. $^0/_0$ dans l'urine de bœuf et de vache, avec l'alimentation variée d'hiver. Ces nombres diffèrent de ceux qu'a donnés M. Boussingault, qui a admis les deux limites 0, 006 et 0,010 p. $^0/_0$.

Rapporté à 25,000 grammes, c'est-à-dire au maximum d'urine éliminée par 24 heures, 0, 01 p. $^0/_0$ ne dépasse pas 2,5 grammes d'ammoniaque ou 2,1 grammes d'azote. Il résulte de là que l'ammoniaque de l'urine n'a pas une grande importance dans la nutrition des herbivores.

(1) *Titrirmethode*, 2e édit., p. 517.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur un nouveau carbure de la série Є^nH^{2n-2}, par M. A. BAUER (1).

En traitant le tribomure de diamylène $\text{Є}^{10}H^{20}Br^3$ par une dissolution alcoolique de potasse, M. Bauer a constaté une réaction énergique avec élévation de température. La potasse enlève la totalité du brome, et l'auteur a obtenu ainsi un nouveau carbure dont la formule est $\text{Є}^{10}H^{18}$, qu'il nomme *rutylène*. Il est au diamylène et au radical de l'acide rutique ce que le valérylène de M. Reboul est à l'amylène et au radical de l'acide valérique. Ce carbure rentre donc dans la formule générale Є^nH^{2n-2} qui comprend l'acétylène. Le rutylène est isomérique avec le menthène, le campholène, le sébilène. Il serait possible qu'il fût même identique avec le menthène. D'après sa composition, il serait à l'acide campholique $\text{Є}^{10}H^{18}\text{Θ}^2$ ce que le crotonylène Є^4H^6 est à l'acide crotonique $\text{Є}^4H^6\text{Θ}^2$.

Le rutylène est un liquide incolore, moins dense que l'eau, d'une odeur agréable et qui rappelle celle de l'essence de térébenthine; il bout vers 150° centigr. Sa densité de vapeur est = 4,843. Le calcul donne 4,778; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il est attaqué par le brome avec énergie, comme cela a lieu pour l'amylène et le diamylène; il y a formation d'acide chlorhydrique et dépôt de charbon. Lorsqu'on évite l'élévation de température, on obtient le brômure de rutylène $\text{Є}^{10}H^{18}Br^2$, composé instable, qui se décompose à la température ordinaire et ne peut être conservé. Le bibromure de rutylène agit vivement sur l'acétate d'argent sec et sur une dissolution alcoolique de potasse. Il se forme probablement, dans les deux cas, le carbure $\text{Є}^{10}H^{16}$.

En terminant, l'auteur croit devoir revendiquer la priorité pour la transformation de l'amylène en diamylène par l'acide sulfurique ou le chlorure de zinc, ainsi que pour la transformation isomérique d'autres carbures sous ces mêmes influences (2).

Ces résultats ont été publiés en 1861. Suivant M. Bauer, M. Berthelot n'aurait publié que plus tard, en 1863, dans son Mémoire sur les corps

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXV, p. 344. [Nouv. sér., t. LIX.] Septembre 1865.

(2) *Sitzungsberichte der K. Wiener Akademie*, t. XLIV, p. 87; *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 110 (1862), et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., t. LXIII, p. 465. (Voir plus bas la réponse de M. Berthelot.)

isomères (1), les mêmes observations que celles de M. Bauer relatives aux *polyamylènes,* et qui seraient d'une date antérieure de deux ans.

Sur la transformation directe de l'amylène en polymères, par M. BERTHELOT (2).

Je trouve dans le dernier numéro paru des *Annalen der Chemie und Pharmacie* (t. CXXXV, p. 346, septembre) une réclamation de priorité de M. Bauer, relative à la découverte de l'action de l'acide sulfurique et du chlorure de zinc sur l'amylène, et dirigée contre moi. M. Bauer s'en réfère, de son côté, aux publications qu'il a faites en 1861, et, d'autre part, à une note que j'ai publiée en 1863 dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences,* t. LVI, p. 1242, note dans laquelle j'avais pris soin de le citer, mais, à son avis, d'une manière insuffisante.

La science doit à M. Bauer plus d'une découverte d'un intérêt supérieur à celle qu'il réclame aujourd'hui; mais il se trompe en ce qui touche la transformation de l'amylène en polymères sous l'influence de l'acide sulfurique.

Les expériences que j'ai faites sur ce point datent de 1855, c'est-à-dire de mes recherches sur l'hydratation des carbures d'hydrogène; non-seulement j'en ai parlé à diverses personnes en particulier, et en public, dans mon cours de l'Ecole de pharmacie, indications dont la date pourrait être contestée; mais je les ai publiées sommairement dans ma *Chimie organique fondée sur la synthèse,* ouvrage qui a paru en août 1860. Ainsi on peut lire, t. II, p. 700 :

« A l'état libre, les carbures $C^{2n}H^{2n}$, depuis l'amylène $C^{10}H^{10}$, et le caprylène $C^{16}H^{16}$, jusqu'à ceux dont l'équivalent est le plus élevé, sont modifiés énergiquement par l'acide sulfurique et changés en polymères. » Suivent diverses indications relatives au caprylène déjà publiées en 1855, puis au propylène et à d'autres corps de la même série. Ce sont ces indications sur lesquelles je suis revenu avec plus de détails en 1863.

(1) *Comptes rendus,* t. LVI, p. 1242.

(2) Cette note nous a été adressée spontanément, par M. Berthelot, pour l'impression, dès l'arrivée à Paris du fascicule de septembre des Annales allemandes.

(Secrétaires.)

Sur quelques combinaisons de l'hexyle, par MM. WANKLYN et ERLENMEYER (1).

MM. Wanklyn et Erlenmeyer communiquent les faits suivants sur quelques combinaisons du β-hexyle obtenu au moyen de la mannite.

Les auteurs ont préparé plusieurs kilogrammes d'iodure de β-hexyle

$$C^{12}H^{13}I,$$

et au moyen de celui-ci, l'alcool et les autres composés hexyliques.

Le *chlorure de* β-*hexyle* $C^{12}H^{13}Cl$, préparé en saturant l'alcool hexylique par un courant de gaz chlorhydrique sec, puis chauffant le tout à 100° dans des tubes scellés à la lampe, bout entre 120 et 130° centigrades et se décompose, par une solution alcoolique de potasse, en hexylène.

L'éther β-*hexylacétique* $\left.\begin{matrix}C^{12}H^{13}\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}O^2$ ne peut être préparé qu'au moyen de l'acide hexylsulfurique (obtenu en faisant réagir l'acide sulfurique sur l'hexylène) auquel on ajoute 8 à 10 fois son volume d'acétate de fer. Ce corps est très-stable; enfermé dans un tube scellé, il supporte une température de 200 à 220° centigr. sans se décomposer. Il bout entre 155 et 157°; sa densité est de 0,8778 à 0°, et 0,8310 à 50°; il est insoluble dans l'eau, n'a pas la même odeur caractéristique que les autres éthers acétiques, et se décompose à 100°, sous l'influence d'une dissolution alcoolique de potasse, en acétate de potasse et *alcool* β-*hexylique* (alcool caproïque).

L'*éther hexyl-sodique* (β)$C^{12}H^{13}NaO^2$, préparé au moyen de l'alcool et du sodium, se combine avec l'éther β-hexyl-acétique; cette combinaison se décompose au contact de l'eau en alcool β-hexylique et acétate de soude, sans qu'il se forme de l'hexylène ou de l'éther β-hexylique.

Le *mercaptan* β-*hexylique* $\left.\begin{matrix}\beta C^{12}H^{13}\\H\end{matrix}\right\}S^2$ se forme très-facilement lorsqu'on fait réagir l'iodure d'hexyle sur e sulfhydrate de sulfure de potassium. Il est insoluble dans l'eau, dégage une odeur désagréable et se combine vivement avec l'oxyde de mercure. Il bout à 142° centigr. (sous la pression de 760 mill.); sa densité, à 0°, est de 0,8856. Il se combine avec la potasse, soit en fragments solides, soit en dissolution concentrée; la combinaison est accompagnée d'un dégagement de chaleur; mais la substance n'a aucune tendance à se décomposer en donnant naissance à de l'hexylène. Avec le sodium il forme un composé blanc.

(1) *Journal of the Chemical Society*, [2], t. II, p. 190

L'*hexylmercaptide* $Hg\left\{\begin{matrix}C^{12}H^{13}\\C^{12}H^{13}\end{matrix}\right\}S^4$ est liquide à 0°, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, assez soluble dans l'éther; sa densité est 1,6502, à 0°.

Sur la benzophénone et quelques-uns de ses dérivés, par M. E. LINNEMANN (1).

L'auteur a repris l'étude de la benzophénone et y a ajouté la description de quelques dérivés nouveaux. Suivant lui, la benzophénone fond entre 48 et 48°,5 centigrades et bout à 295° centigrades sous la pression de 741 millimètres.

Action du brome sur la benzophénone. — Le brome n'attaque pas la benzophénone à la température ordinaire. En opérant à 150° centigrades dans des tubes scellés, et prenant pour 20 grammes de brome 5 grammes de benzophénone, il y a réaction. On évapore au bain-marie pour chasser des traces de brome et d'acide bromhydrique et on obtient un liquide sirupeux qui, au bout de quelque temps, se prend en une masse solide. On fait dissoudre celle-ci dans l'alcool bouillant; il se sépare pendant le refroidissement une huile au fond du liquide, et sur les parois du vase il se dépose des cristaux blancs très-déliés qu'on purifie par de nouvelles cristallisations dans l'alcool et la benzine. Ce corps, qui a pour composition :

$$\mathrm{C^{26}H^{15}Br^5O^2},$$

bout à 125° centigrades, ne se volatilise pas sans décomposition et donne, avec l'amalgame de sodium, un composé huileux ne renfermant pas de brome.

Benzhydrol. — L'auteur a déjà publié la préparation et les propriétés de ce corps (2). D'après une nouvelle série d'analyses, il modifie la formule $C^{13}H^{14}O$ qu'il avait primitivement adoptée et s'arrête aux rapports $C^{13}H^{12}O$. La réaction de l'hydrogène naissant sur la benzophénone est donc en tous points comparable avec celle du même agent sur l'acétone. Les faits suivants complètent cette étude.

Lorsqu'on soumet le benzhydrol en assez grande quantité à la distillation, il se forme de l'éther benzhydrolique et en même temps de l'eau. Le benzhydrol se comporte à beaucoup d'égards comme un alcool monoatomique; mais il en diffère en ce que, avec les réactifs

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIII, p. 1. [Nouv. sér., t. LVII.] Janvier 1865.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXV, p. 229. [Nouv. sér., t. XLIX.] Février 1863. — *Bulletin de la Société chimique*, 1863, p. 418.

oxydants, il ne donne ni aldéhyde ni acide, mais régénère la benzophénone.

Action de l'acide azotique sur le benzhydrol.—Le benzhydrol se dissout facilement dans l'acide azotique fumant; il se produit une coloration d'un rouge de sang; le mélange s'échauffe et il se dégage des gaz en abondance. On fait bouillir avec de l'acide azotique jusqu'à ce qu'il ne se développe plus de vapeurs; on ajoute de l'eau, il se sépare une huile qu'on lave avec de l'eau; on dissout dans l'alcool bouillant additionné de la moitié de son volume d'éther. Par l'évaporation, il se dépose des cristaux légers et fins qu'on purifie par de nouvelles cristallisations dans l'alcool bouillant. On obtient enfin des aiguilles fines colorées faiblement en jaune. Cette combinaison est la benzophénone binitrée :

$$C^{13}H^{8}(AzO^{2})^{2}O.$$

Elle fond à 129° centigrades et se ramollit déjà à 124° centigrades.

Action de l'acide chromique sur le benzhydrol. — Lorsqu'on traite le benzhydrol par une dissolution étendue d'acide chromique, en élevant la température, il se transforme en benzophénone. Le benzhydrol, eu égard à sa formation et à son oxydation, est donc comparable à l'alcool isopropylique que M. Friedel a fait connaître (1).

Les équations suivantes expriment ces réactions et permettent de saisir les rapports qui existent entre ces deux corps :

$C^{3}H^{6}O$	+	H^{2}	=	$C^{3}H^{8}O.$		$C^{3}H^{8}O$	+	O	=	$C^{3}H^{6}O$	+	$H^{2}O.$
Acétone.				Alcool isopropylique.		Alcool isopropylique.				Acétone.		
$C^{13}H^{10}O$	+	H^{2}	=	$C^{13}H^{12}O.$		$C^{13}H^{12}O$	+	O	=	$C^{13}H^{10}O$	+	$H^{2}O.$
Benzophénone.				Benzhydrol.		Benzhydrol.				Benzophénone.		

Action du brome sur le benzhydrol. — Traité par le brome, le benzhydrol se transforme en benzhydrol bibromé; il ne se comporte pas dans ce cas comme un alcool ordinaire.

Lorsqu'on expose dans un tube scellé, à une température de 200° centigrades, un mélange de 10 parties de benzhydrol et de 1 partie de brome, celui-ci disparaît rapidement; il se forme beaucoup d'acide bromhydrique et le contenu du tube devient solide. On fait fondre la masse obtenue, on la chauffe pour chasser l'acide bromhydrique, on fait dissoudre et cristalliser dans l'alcool bouillant.

La formule du benzhydrol bibromé est $C^{13}H^{10}Br^{2}O$.

(1) *Répertoire de Chimie pure*, t. v, p. 247 (1862).

Cristallisé dans une dissolution alcoolique, il constitue une matière blanche, légère, brillante, formée d'aiguilles microscopiques. Il fond à 163° centigrades et se ramollit vers 158° centigrades. Chauffé au delà de son point de fusion, il se charbonne et dégage de l'acide bromhydrique. La dissolution alcoolique de benzhydrol bibromé n'est décomposée ni par l'oxyde d'argent ni par la potasse. En le faisant fondre avec de la potasse il est altéré, et on constate l'odeur de la benzine. L'amalgame de sodium le transforme facilement en benzhydrol.

Ethers du benzhydrol. — Le benzhydrol se rapproche des alcools ordinaires par sa propriété de former facilement des éthers. L'auteur n'a pas réussi à préparer le chlorure et l'iodure correspondants. Le protochlorure de phosphore décompose simplement le benzhydrol en éther avec production d'acide chlorhydrique; l'iodure de phosphore agit d'une manière analogue, la matière se charbonne et de l'iode est éliminé.

Ether benzhydrolique $\left.\begin{matrix}C^{13}H^{11}\\C^{13}H^{11}\end{matrix}\right\}O$. — Lorsqu'on distille du benzhydrol, il se décompose en partie en éther et en eau; maintenu en ébullition modérée pendant quelque temps sous une pression supérieure à celle de l'atmosphère, il se transforme entièrement en éther. On ajoute de l'alcool, qui précipite une poudre cristalline, on lave avec de l'alcool, on fait dissoudre dans l'alcool bouillant et cristalliser. Ainsi purifié l'éther se présente sous la forme de cristaux microscopiques, groupés en barbes de plumes et rappelant le sel ammoniac cristallisé. L'équation suivante rend compte de sa formation :

$$2\left[\left.\begin{matrix}C^{13}H^{11}\\H\end{matrix}\right\}O\right] = \left.\begin{matrix}C^{13}H^{11}\\C^{13}H^{11}\end{matrix}\right\}O + H^2O.$$

C'est le premier exemple d'un alcool monoatomique qui, par simple élimination d'eau, sous l'influence de la chaleur, se transforme en éther. L'éther benzhydrolique fond à 118° centigrades; chauffé au-dessus de son point de fusion, il commence à se volatiliser à 300° et bout à 315° sous la pression de 745 millimètres. Le liquide qui passe à la distillation se prend tantôt en masse solide, tantôt ne change pas d'état. Dans le premier cas il est soluble dans l'alcool froid et se précipite peu de temps après de la dissolution sous la forme de cristaux; dans le second cas, il n'est pas soluble dans l'alcool froid, mais soluble dans l'alcool bouillant et se sépare pendant le refroidissement à l'état liquide. L'acide azotique fumant dissout l'éther benzhydrolique et l'attaque à chaud en formant une combinaison nitrée. Avec l'éther cristallisé, on obtient une poudre blanche, insoluble dans l'alcool

bouillant, l'éther et la benzine. L'éther liquide fournit au contraire un composé liquide.

L'acide sulfurique concentré dissout l'éther benzhydrolique lorsqu'on chauffe doucement; il n'a pas été possible d'obtenir des sels cristallisés.

La benzine dissout facilement l'éther benzhydrolique; par l'évaporation on obtient des cristaux isolés appartenant au système clinorhombique et atteignant 1 à 2 millimètres de longueur.

Ehter éthylbenzhydrolique $\left.\begin{matrix}C^{13}H^{11}\\C^{2}H^{5}\end{matrix}\right\}O$. — Pour préparer cet éther, on fait dissoudre le benzhydrol dans l'alcool absolu, on ajoute 1/10e en volume d'acide sulfurique, on abandonne pendant quelques jours le mélange à la température ordinaire, et par l'addition de l'eau on détermine la séparation d'un liquide huileux; on lave avec de la potasse et de l'eau, on dessèche et on purifie par la distillation fractionnée. L'éther éthylbenzhydrolique bout sans décomposition à 183° centigrades sous la pression de 736 millimètres. Sa densité est de 1,029 à 20° centigrades. Il est sans odeur, ne se solidifie pas encore à — 10° centigr.. Il se dissout dans vingt fois son volume d'alcool à 80 p. $^0/_0$ et en toutes proportions dans l'éther et la benzine. Distillé avec l'acide iodhydrique concentré, il n'est pas décomposé. Chauffé avec de la potasse caustique, il dégage un gaz inflammable qui brûle avec une flamme fuligineuse; il se forme en même temps un acide peu soluble dans l'eau qui reste combiné à la potasse, est précipité par l'acide chlorhydrique et redissous facilement par la potasse caustique ou carbonatée.

L'action que ce corps éprouve de la part de la lumière est remarquable; il est incolore et très-réfringent. Après quelque temps il se colore à la lumière; dans l'obscurité la coloration disparaît. Si l'on fait de nouveau agir la lumière, la coloration reparaît à la lumière diffuse après quelque temps, au soleil immédiatement. Vu par réflection, il est d'un beau vert; vu par transmission, il est d'un jaune pâle. Cette coloration dépend non-seulement de la lumière, mais aussi d'un certain état de repos, car elle disparaît lorsqu'on secoue légèrement. A une douce chaleur la coloration disparaît également; un abaissement brusque de 20 à 30° centigrades n'a pas d'action; à une basse température le phénomène présente une plus grande intensité.

La liqueur rendue incolore par une des causes quelconques indiquées plus haut se colore en quelques instants à la lumière du soleil si, pendant l'insolation, on a soin de ne pas agiter le liquide; le secoue-t-on, il demeure incolore.

L'éther ne jouit de cette propriété que d'une manière passagère, car, lorsqu'il a été conservé pendant quelques mois, il devient insensible à la lumière, et soumis à la distillation, il ne reprend plus ses propriétés primitives. Il existe même entre le moment de la préparation et celui de l'insensibilité un instant où ces phénomènes sont les plus intenses et se produisent avec le plus de rapidité.

Si l'on fait passer un rayon lumineux à travers l'éther, tenu à l'abri de la lumière, il se produit un phénomène de fluorescence intense; la lumière émergente est d'un bleu clair. L'éther benzhydrolique conserve cette propriété, lors même qu'il a perdu celle de se colorer.

L'acétate benzhydrolique présente les mêmes phénomènes optiques.

Acétate benzhydrolique $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^{13}H^{11}\end{matrix}\right\}O$. — En faisant bouillir pendant plusieurs heures du benzhydrol avec de l'acide acétique cristallisable, il se forme de l'acétate benzhydrolique. On précipite par l'eau, on lave avec de la potasse et de l'eau et on dessèche. On soumet à la distillation pour séparer quelques traces d'éther benzhydrolique qui se forment en même temps.

L'acétate benzhydrolique constitue un liquide oléagineux sans odeur. Il bout entre 301 et 302° centigr. sous la pression de 731 millimètres. Son poids spécifique est 1,49 à 22° centigr. A 15° centigr. il ne se solidifie pas. Il est soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. Une dissolution alcoolique de potasse caustique le décompose déjà à la température ordinaire, au bout de 2 à 3 heures, en acide acétiqne et benzhydrol.

Benzoate benzhydrolique $\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\C^{13}H^{11}\end{matrix}\right\}O$. — En fondant ensemble, à une douce chaleur, 2 parties d'acide benzoïque et 3 parties de benzhydrol, on obtient du benzoate benzhydrolique, et en même temps il se dégage de la vapeur d'eau. La masse qui se forme est traitée par l'éther, la potasse caustique, puis évaporée. Le résidu est pulvérisé, lavé avec de l'alcool, dissous dans l'éther, additionné de son volume d'alcool, et évaporé. Il se sépare de petits cristaux isolés bien développés, appartenant au système rhombique. Dans la préparation de cet éther, on peut augmenter la proportion de benzhydrol sans qu'il se forme d'autre combinaison. Ni l'acide benzoïque ni le chlorure de benzoyle n'ont d'action sur le benzoate benzhydrolique. On ne peut préparer celui-ci avec le benzhydrol et le chlorure de benzoyle; car il ne se forme que de l'éther benzhydrolique ordinaire.

L'éther provenant de trois préparations différentes a donné des

points de fusion différents : le premier fondait entre 87,5 et 88° cent.; le second entre 88 et 89°, et le troisième à 88°,5. Il est assez soluble dans l'éther et la benzine. L'alcool le dissout peu à froid, mieux à l'ébullition. Lorsqu'on évapore le benzoate benzhydrolique avec une dissolution alcoolique de potasse, il se transforme en acide benzoïque et benzhydrol. Il n'est pas volatil; soumis à la chaleur, il brunit et se décompose en donnant une partie volatile qui renferme de l'acide benzoïque ordinaire, de l'acide benzoïque anhydre, une matière peu soluble dans l'alcool froid et une petite quantité d'une substance cristallisée, fondant au-dessus de 200° centigrades, qui prend naissance aussi pendant la distillation du succinate benzhydrolique.

Succinate benzhydrolique $\left.\begin{matrix}C^4H^4O^2 \\ (C^{13}H^{11})^2\end{matrix}\right\}O$. En fondant 30 parties de benzhydrol avec 9 parties d'acide succinique, il se dégage de l'eau et il se forme du succinate benzhydrolique. La masse obtenue est pulvérisée, bouillie avec de la potasse, lavée avec de l'eau et dissoute dans l'alcool bouillant. Par le refroidissement, il se précipite de petits cristaux microscopiques, brillants, sous forme de rectangles allongés. Le succinate benzhydrolique fond entre 141 et 142° centigrades, et se prend, par le refroidissement, en une masse amorphe transparente qui, lorsqu'on l'expose à une douce chaleur, prend l'état cristallin. A froid, il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine; à chaud, il présente une plus grande solubilité. Il brûle avec une flamme fuligineuse sans laisser de résidu. Une dissolution alcoolique de potasse le décompose entièrement à l'ébullition en acide succinique et benzhydrol.

Soumis à la distillation, il se décompose en acide succinique et en un carbure d'hydrogène, en vertu de l'équation suivante :

$$\left.\begin{matrix}C^4H^4O^2 \\ (C^{13}H^{11})^2\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^4H^4O^2 \\ H^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2C^{13}H^{10}.$$

Il se forme aussi un peu d'acide succinique anhydre. Le carbure d'hydrogène $C^{13}H^{10}$ ne se produit qu'en petite quantité. Pour le préparer on peut aussi soumettre un mélange d'acide succinique et de benzhydrol à des distillations répétées; on traite la matière volatilisée par l'alcool qui dissout les produits liquides, et par la potasse bouillante qui dissout l'acide succinique; on fait bouillir pendant quelque temps avec une dissolution alcoolique de potasse pour décomposer le succcinate benzhydrolique, enfin on fait cristalliser le carbure d'hydrogène dans la benzine.

On obtient ainsi de petites tables rhombiques, assez épaisses, qui, au

bout de peu de temps, deviennent blanches et ternes par suite d'un changement d'état moléculaire. Cette combinaison fond entre 209 et 210° centigrades, est insoluble dans l'alcool à froid et peu soluble à chaud. Elle se dépose sous la forme de petites aiguilles dans une dissolution alcoolique pendant le refroidissement. Elle est peu soluble dans l'éther, très-soluble dans la benzine. Elle se combine avec l'acide picrique.

Action de l'acide sulfurique et du zinc sur la benzophénone. — On parvient à ajouter de l'hydrogène à la benzophénone lorsqu'on la traite par l'acide sulfurique et le zinc. On prépare, à cet effet, un liquide composé d'une partie d'une dissolution alcoolique de benzophénone saturée à 15° centigrades, et de 6 parties d'un mélange formé d'une partie d'acide sulfurique concentré, d'une partie d'eau et de 4 parties d'alcool; on ajoute ensuite une certaine quantité de zinc; la réaction est accomplie au bout de quelques jours, et la nouvelle combinaison, que l'auteur appelle *benzopinakone*, recouvre le zinc d'une espèce de croûte. L'alcool en contient en dissolution; on chasse celui-ci par l'évaporation et on élimine le zinc en traitant par l'acide sulfurique. Pour purifier la benzopinakone, on la fait cristalliser plusieurs fois dans l'alcool bouillant et on l'obtient alors sous la forme d'une masse d'un blanc éclatant composée de petites aiguilles. Sa composition est exprimée par la formule $C^{13}H^{11}O$. Elle dérive de la benzophénone de la même manière que la pinakone de l'acétone. Les équations suivantes font voir ces rapports :

$$\underset{\text{Acétone.}}{2\,C^3H^6O} + H^2 = \underset{\text{Pinakone.}}{C^6H^{14}O^2}$$

$$\underset{\text{Benzophénone.}}{2\,C^{13}H^{10}O} + H^2 = \underset{\text{Benzopinakone.}}{C^{26}H^{22}O^2}$$

La benzopinakone présente des prismes microscopiques transparents; elle est peu soluble dans l'alcool bouillant et se précipite en partie pendant le refroidissement. Elle est assez soluble dans l'éther, le sulfure de carbone et le chloroforme. Elle fond entre 170 et 180° centigrades, sans se solidifier par le refroidissement. Elle se ramollit peu à peu, ce qui empêche de fixer son point de fusion d'une manière précise. En la faisant bouillir avec une dissolution étendue d'acide chromique, elle se tranforme en benzophénone :

$$C^{26}H^{22}O^2 + O = 2\,C^{13}H^{10}O + H^2O.$$

En traitant une dissolution alcoolique de benzopinakone par l'amalgame de sodium, il se forme du benzhydrol.

En faisant bouillir la benzopinakone avec un excès de chlorure de benzoyle, il se dégage de l'acide chlorhydrique ; le produit est traité par une solution aqueuse concentrée de potasse ; il reste une poudre insoluble qui est lavée avec de l'éther, puis dissoute dans la benzine et soumise à la cristallisation. On obtient ainsi une poudre blanche cristalline. Sa composition est exprimée par la formule $C^{26}H^{20}O$. Elle fond à 182° centigrades, se dissout dans l'alcool bouillant, l'éther et la benzine. Elle représente de la benzopinakone, moins de l'eau, et correspond au composé $C^{6}H^{12}O$ que M. Friedel a préparé avec la pinakone. Les deux équations suivantes indiquent ces analogies :

$$C^{6}H^{14}O^{2} - H^{2}O = C^{6}H^{12}O$$

Benzopinakone.

$$C^{26}H^{22}O^{2} - H^{2}O = C^{26}H^{20}O$$

Pinakone.

Ce corps renferme une molécule d'hydrogène de moins que l'éther benzhydrolique, mais ne peut pas être transformé par l'amalgame de sodium en cet éther.

La benzopinakone se transforme par la fusion et la distillation en un liquide de même composition. L'*isobenzopinakone* liquide est incolore, sirupeuse, très-réfringente et bout à 297,5° sous la pression de 733 millimètres. Sa densité est de 1,10 à 19° centigrades. Elle est fluorescente et présente une coloration bleue. Elle ne se solidifie pas même à — 15°. Elle se dissout facilement à froid dans l'alcool, l'éther et la benzine. Comme la benzopinakone solide, elle dégage avec le chlorure de benzoyle de l'acide chlorhydrique.

L'isobenzopinakone se modifie au bout de quelque temps ; elle s'épaissit et devient solide. Cette isobenzopinakone solide se dissout facilement à froid dans l'alcool, l'éther et la benzine, et fond à 31° centigrades. Elle passe à la modification liquide lorsqu'on évapore ses dissolutions.

Lorsqu'on essaie de pulvériser la modification solide, on la liquéfie par la pression. L'amalgame de sodium transforme les deux modifications de la benzopinakone en benzhydrol.

Faits pour servir à l'histoire de l'acide lactique, par M. J. WISLICENUS (1).

Action de l'ammoniaque sur l'acide lactique anhydre. — On a dissous l'acide lactique anhydre de M. Pelouze dans l'alcool absolu, et on a

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIII, p. 257. [Nouv. sér., t. LVII.] Mars 1865.

dirigé dans la solution un courant de gaz ammoniac sec. Le liquide ayant été mélangé avec de l'éther, il s'est formé un dépôt sirupeux. La liqueur éthérée a laissé, par l'évaporation, une masse cristalline feuilletée. Convenablement purifiée, celle-ci possédait l'apparence de la lactamide préparée avec la lactide et l'ammoniaque. L'analyse a prouvé son identité avec cette substance. La masse sirupeuse précipitée par l'éther n'était autre chose que du lactate d'ammoniaque. Il en résulte que l'acide lactique anhydre, qui renferme, d'après M. Wurtz, deux radicaux lactyle, se dédouble par l'action de l'ammoniaque en lactamide et en acide lactique, selon l'équation suivante :

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix} CO,C^2H^4 \\ H \end{matrix}\right\} O \\ \left.\begin{matrix} CO,C^2H^4 \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right\} O + AzH^3 = \left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix} CO,C^2H^4 \\ H\end{matrix}\right\} O\right] \\ H \\ H\end{matrix}\right\} Az + \left.\begin{matrix} H \\ CO,C^2H^4 \\ H\end{matrix}\right\} O^2.$$

Ac. lactique anhydre (dilactique). Lactamide. Ac. lactique.

Éther succino-dilactique. — Lorsqu'on ajoute du dichlorure de succinyle à du lactate monoéthylique, le mélange s'échauffe et il se forme de l'éther succino-dilactique. Pour obtenir ce dernier à l'état de pureté, il convient d'employer plus de 2 molécules de lactate monoéthylique pour 1 molécule de chlorure de succinyle, et de chauffer le mélange à 100°. On se débarrasse de l'excès de lactate monoéthylique en faisant passer un courant d'air à travers le liquide chauffé à 170°. On dissout le résidu dans l'alcool et on le précipite par l'eau. Après avoir répété ce traitement plusieurs fois, on dessèche le produit dans le vide.

L'éther succino-dilactique est un liquide incolore, visqueux, doué d'une odeur faible, soluble en toutes proportions dans l'éther, insoluble dans l'eau. Il bout entre 300 et 304°, sous la pression de 729mm,6. Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{14}H^{22}O.$$

Ainsi, par l'action du chlorure de succinyle, les 2 atomes d'hydrogène de 2 molécules de lactate monoéthylique sont enlevés et remplacés par du succinyle.

$$C^4H^4O^2,Cl^2 + 2\left[\left.\begin{matrix} H \\ C^3H^4O \\ C^2H^5\end{matrix}\right\} O^2\right] = \left.\begin{matrix}(C^4H^4O^2)'' \\ (C^3H^4O)^2 \\ (C^2H^5)^2\end{matrix}\right\} O^3 + 2HCl.$$

Chlorure de succinyle. Lactate monoéthylique. Éther succino-dilactique.

En chauffant le succinate dipotassique avec l'éther chloropropio-

nique (chlorolactique), MM. Wurtz et Friedel ont obtenu un dilactyl-succinate diéthylique bouillant de 250 à 270°, et qui paraît identique avec l'éther formé par l'action du chlorure de succinyle sur le lactate monoéthylique. Toutefois, en raison du point d'ébullition de cet éther, il y a lieu de supposer qu'il n'était pas tout à fait pur.

Acide benzolactique. — Cet acide se forme lorsqu'on chauffe un mélange d'acide benzoïque et d'acide lactique. M. Strecker l'envisage comme de l'acide benzoïque dont 1 atome d'hydrogène serait remplacé, dans le radical, par le groupement $C^3H^5O^2$,

$$\left.\begin{matrix} C^7H^5O \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad\qquad \left.\begin{matrix} C^7H^4(C^3H^5O^2)O \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Acide benzoïque. — Acide benzolactique.

Il est plus probable que l'acide benzolactique possède une constitution analogue à celle de l'acide butyrolactique, c'est-à-dire qu'il représente de l'acide lactique dans lequel l'hydrogène négatif a été remplacé par le radical benzoyle (1) :

$$\left.\begin{matrix} H \\ C^3H^4O \\ H \end{matrix}\right\} O^2 \qquad \left.\begin{matrix} C^4H^7O \\ C^3H^4O \\ H \end{matrix}\right\} O^2 \qquad \left.\begin{matrix} C^7H^5O \\ C^3H^4O \\ H \end{matrix}\right\} O^2$$

Acide lactique. — Acide butyrolactique. — Acide benzolactique.

Il résulte des expériences de l'auteur que l'acide benzolactique possède en effet cette constitution.

Lorsqu'on fait cristalliser l'acide benzolactique dans l'eau, une portion notable de cet acide se dépose, par le refroidissement, sous forme oléagineuse. M. Wislicenus a établi que cet acide oléagineux ne diffère de l'acide benzolactique que par

$$H^2O$$

qu'il contient en plus. Il renferme donc

$$C^{10}H^{10}O^4 + H^2O.$$

Cette eau d'hydratation se sépare lorsqu'on combine l'acide aux bases. Le benzolactate d'argent préparé avec l'acide oléagineux renferme

$$C^{10}H^0AgO^4.$$

(1) MM. Wurtz et Friedel ont exprimé cette opinion, qui était, sinon évidente *à priori*, du moins infiniment probable. On obtiendra, sans aucun doute, de l'éther benzolactique en chauffant de l'éther chloropropionique avec une solution alcoolique de benzoate de potasse, suivant le procédé qui a servi à la préparation de l'acide butyrolactique. A. W.

On sait d'ailleurs qu'il existe des hydrates analogues d'acide acétique et d'acide valérique.

Lorsqu'on fait bouillir cet acide oléagineux avec la potasse, il se dédouble en benzoate et en lactate. Ce dédoublement s'effectue à la longue lorsqu'on abandonne l'acide oléagineux à lui-même, à l'air humide.

Benzolactate d'éthyle. — Lorsqu'on mêle une molécule de chlorure de benzoyle avec un peu plus d'une molécule de lactate éthylique et qu'on chauffe le mélange à 100°, il se forme de l'acide chlorhydrique et du benzolactate éthylique :

$$\left.\begin{matrix}H\\ \text{CO},\text{C}^2\text{H}^4\\ \text{C}^2\text{H}^5\end{matrix}\right\}\text{O} + \text{C}^7\text{H}^5\text{O},\text{Cl} = \left.\begin{matrix}\text{C}^7\text{H}^5\text{O}\\ \text{CO},\text{C}^2\text{H}^4\\ \text{C}^2\text{H}^5\end{matrix}\right\}\text{O}^2 + \text{HCl}.$$

Lactate monoéthylique. Chlorure de benzoyle. Benzolactate éthylique.

Ce dernier corps est séparé par distillation fractionnée du produit de la réaction sous la forme d'un liquide incolore, oléagineux, doué d'une faible odeur, miscible en toutes proportions à l'alcool et à l'éther, insoluble dans l'eau. Le benzolactate éthylique bout à 288° (corrigé). Il produit sur le papier une tache non persistante. Lorsqu'on le chauffe à 150° avec de l'eau, il se dédouble en acide lactique et en benzoate d'éthyle ; en même temps une portion de ce dernier éther donne de l'alcool et de l'acide benzoïque.

Le benzolactate d'éthyle peut être préparé avec l'acide benzolactique de M. Strecker. En traitant le benzolactate d'argent par l'iodure d'éthyle, et en reprenant le produit par l'éther pur, on peut séparer du liquide éthéré un produit oléagineux bouillant entre 282 et 288°, et identique avec le benzolactate éthylique qui vient d'être décrit, circonstance qui enlève tous les doutes concernant l'analogie de l'acide benzolactique avec les acides butyrolactique et acétolactique.

Nouveaux modes de formation de l'acide benzolactique. — Il se forme par l'action du chlorure de benzoyle sur l'acide lactique pur, desséché avec soin :

$$\left.\begin{matrix}H\\ [\text{CO},\text{C}^2\text{H}^4]''\\ H\end{matrix}\right\}\text{O} + \text{C}^7\text{H}^5\text{O},\text{Cl} = \left.\begin{matrix}\text{C}^7\text{H}^5\text{O}\\ [\text{CO},\text{C}^2\text{H}^4]''\\ H\end{matrix}\right\}\text{O}^2 + \text{HCl}.$$

Acide lactique. Acide benzolactique.

Il prend naissance lorsqu'on fait réagir le chlorure de benzoyle sur un lactate tel que le lactate de calcium, réaction curieuse en ce sens que le chlore du chlorure de benzoyle enlevant le calcium, ce n'est pas le benzoyle qui remplace le métal, mais bien, par une sorte d'é-

change, l'hydrogène alcoolique du lactate qui devient l'hydrogène basique de l'acide lactobenzoïque (1).

Benzolactamide et produits de décomposition. — Cette amide se forme, à froid, par l'action d'une solution alcoolique d'ammoniaque sur l'éther benzolactique. On abandonne le mélange à l'air, dans des capsules, et, après l'évaporation de l'ammoniaque, on sépare l'éther non attaqué des cristaux de l'amide, et on soumet le premier à un nouveau traitement par l'ammoniaque. La benzolactamide

$$\left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}(CO,C^2H^4)\\ C^7H^5O\end{matrix}\right\}O\right]'\\ H^2\end{matrix}\right\}Az$$

forme de petits mamelons incolores, fusibles à 124°, très-solubles dans l'alcool. A cette température elle commence à se volatiliser. On peut la sublimer en la chauffant avec précaution entre deux verres de montre.

Par l'ébullition avec la potasse, elle se dédouble en ammoniaque, acide benzoïque et acide lactique. Par l'action prolongée de l'ammoniaque la benzolactamide donne de la lactamide et de la benzamide. Les mêmes amides prennent naissance par l'action prolongée d'un excès d'ammoniaque sur l'éther benzolactique.

Benzoglycolate d'éthyle. — M. V. Andréeff a préparé cet éther en faisant chauffer l'éther monochloracétique avec du benzoate de soude sec

$$\underset{\text{Benzoate sodique.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\ Na\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Monochloracétate éthylique.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^2ClO\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Benzoglycolate éthylique.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\ (C^2H^2O)''\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}O^2} + NaCl.$$

On chauffe le mélange au bain d'huile, le ballon étant muni d'un réfrigérant ascendant, et l'on élève la température de 180 à 190°. Du produit de la réaction on sépare, par distillation fractionnée, le benzoglycolate éthylique sous la forme d'un liquide oléagineux, bouillant entre 286°,4 et 288°,5 (corrigé), d'une densité de 1,1509 à 20°,4,

(1) On peut supposer que le chlorure de benzoyle et le lactate calcique forment du benzolactate calcique et de l'acide chlorhydrique, et que ce dernier, par une réaction secondaire, donne lieu à la formation de chlorure de calcium et d'acide benzolactique :

$$\underset{\text{Lactate de calcium.}}{\left.\begin{matrix}H\\ C^3H^4O\\ Ca\end{matrix}\right\}O^2} + C^7H^5O,Cl = \underset{\text{Benzolactate de calcium.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^6O\\ C^3H^4O\\ Ca\end{matrix}\right\}O^2} + HCl.$$

A. W.

rapportée à l'eau à la même température. Cet éther est insoluble dans l'eau et miscible en toutes proportions à l'alcool et à l'éther. La potasse alcoolique le dédouble en acide benzoïque, acide glycolique et alcool.

Sur la formation de l'acide trichlorophénique par une réaction nouvelle, par M. Max VOGEL (1).

Si, dans une solution aqueuse de sulfate double de phénol et de potasse, on fait passer un courant rapide de chlore gazeux, il se forme de l'acide trichlorophénique, du sulfate acide de potasse et de l'acide chlorhydrique libre. L'équation suivante rend compte de cette réaction :

$$\left.\begin{matrix}KO\\C^{12}H^5O\end{matrix}\right\}S^2O^6 + 6\,Cl = HO,C^{12}\left\{\begin{matrix}H^2\\Cl^3\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\}S^2O^6 + 3\,HCl.$$

Sulfate double de phénol et de potasse. — Acide trichlorophénique.

Pendant l'action du chlore, la liqueur s'échauffe fortement; en même temps il se dégage d'abondantes fumées d'acide chlorhydrique et bientôt il se sépare un précipité blanc, pulvérulent, que son odeur particulière permet de reconnaître facilement pour de l'acide trichlorophénique. Cependant il renferme encore d'autres produits de substitution chlorés de l'acide phénique. Si on prolonge l'action du chlore, ce précipité jaunit.

Le liquide surnageant, le précipité renferme une grande quantité d'acide sulfurique libre. Si l'on évapore ce liquide au bain-marie, après l'avoir neutralisé par la chaux, et si l'on épuise le résidu par l'éther, on obtient une substance brune incristallisable. Ce sel calcaire étant traité par l'eau, puis débarrassé de la chaux au moyen de l'acide oxalique, fournit par l'évaporation une masse poisseuse.

Réduction des combinaisons nitrées, par M. E. J. MILLS (2).

En employant l'acide iodhydrique pour opérer la réduction de quelques composés nitrogénés, M. E. J. Mills est arrivé aux résultats suivants :

1° La chloropicrine, à l'aide de laquelle M. Geisse a pu préparer la méthylamine, traitée par l'acide iodhydrique fumant, ne fournit

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIV, p. 449.

(2) *Journal of the Chemical Society*, t. II, p. 153.

que de l'iodhydrate d'ammoniaque. La réaction peut donc s'expliquer par l'équation :

$$C^2(AzO^4)Cl^3 + 6\,HI = AzH^3 + C^2O^4 + 3\,HCl + 6\,I.$$

2° Le binitrométhylène de M. Marignac, traité par l'acide iodhydrique à 1,58 de pesanteur spécifique, a commencé à se décomposer vers 60° centigr. Vers 90° il s'est dégagé un mélange gazeux d'acide carbonique, de protoxyde et de bioxyde d'azote; le liquide retenait de l'ammoniaque.

3° Le binitroctylène, préparé en traitant le caprylène (obtenu par la réaction du chlorure de zinc sur l'alcool caprylique) par un mélange d'acides sulfurique et azotique, noircit par l'action de l'acide iodhydrique à 1,5 de densité, et se décompose en octylène et ammoniaque, déjà à une température inférieure à 100°. L'équation suivante explique la réaction :

$$C^{16}H^{14}(AzO^4)^2 + 16\,HI = C^{16}H^{16} + 2\,(AzH^3) + 8\,H + 16\,I.$$

4° La trinitroglycérine a été décomposée, à une température de beaucoup inférieure à 90°, en glycérine, bioxyde d'azote et eau; on n'a pas n'observé de dégagement d'ammoniaque,

$$C^6H^5(AzO^4)^3O^6 + 9\,HI = C^6H^8O^6 + 6\,HO + 3\,AzO^2 + 9\,I.$$

La densité de l'acide iodhydrique employé était de 1,50.

5° Le nitrobenzol fournit à 104° centigr. de l'iodhydrate d'aniline sans aucune trace d'ammoniaque. L'acide iodhydrique dont on s'est servi avait une densité de 1,44.

6° L'hexanitromannite a été rapidement attaquée par l'acide iodhydrique. Des vapeurs rutilantes se sont dégagées, tandis que la liqueur contenait de la mannite régénérée, ainsi qu'un autre corps brunissant à 100°, mais pas d'ammoniaque.

7° La nitraniline α aussi bien que la nitraniline β ont fourni, par l'ébullition avec de l'acide iodhydrique à différents degrés de concentration, des iodhydrates brillants (probablement de phénylène-diamine). L'iodhydrate préparé avec la nitraniline α se dissout très-facilement dans l'acide iodhydrique; celui obtenu au moyen de la nitraniline β est beaucoup moins soluble dans cet acide. De même le premier est attaqué beaucoup plus rapidement que le second.

De ce qui précède l'auteur croit pouvoir conclure qu'il existe deux espèces de nitriles : par la réduction, la première variété fournit une amide, la deuxième donne naissance à de l'oxyde d'azote (nitrosyle). Dans la chloropicrine, le binitrocaprylène, le nitrobenzol et les

nitranilines se trouve la première variété; dans l'huile de Marignac on rencontre les deux, et dans la trinitroglycérine et l'hexanitromannite on a seulement la dernière variété.

Cette hypothèse permet d'expliquer la nature des binitrophényles isomères de Fittig, et probablement de rendre compte de beaucoup d'autres phénomènes analogues.

Recherches sur le glycocolle, par MM. K. KRAUT et F. HARTMANN (1).

Pour préparer le glycocolle, les auteurs font bouillir l'acide hippurique avec l'acide chlorhydrique fumant; il se dépose de l'acide benzoïque; on décante la dissolution pour la traiter une seconde fois par l'acide chlorhydrique; on évapore à siccité le chlorhydrate de glycocolle et on chauffe assez fortement pour chasser les acides chlorhydrique et benzoïque. On fait dissoudre dans l'eau, on ajoute de l'oxyde d'argent en quantité suffisante pour précipiter le chlore, on filtre et on traite par l'hydrogène sulfuré; on filtre encore, on évapore et l'on obtient enfin le glycocolle pur.

Le glycocolle, traité par l'eau de baryte à une température de 250°, pendant 7 heures environ, donne de l'ammoniaque et pas de méthylamine. L'acide iodhydrique exerce la même action.

Chauffé avec du peroxyde de plomb et de l'acide sulfurique, le glycocolle se décompose en acide carbonique, eau et acide cyanhydrique; les auteurs ont remarqué que la décomposition peut même être plus profonde et que l'acide cyanhydrique lui-même est détruit.

Lorsqu'on dissout du chlorhydrate de glycocolle dans l'alcool et qu'on fait passer dans la dissolution un courant d'ammoniaque, il se forme le composé $2C^2H^5AzO^2,HCl$ qui se précipite en aiguilles.

Pour préparer la combinaison $C^2AzH^4AgO^2$ on sature à l'ébullition une dissolution de glycocolle par l'oxyde d'argent et on fait évaporer au-dessus de l'acide sulfurique. Si on applique la chaleur, il y a de l'argent réduit, et si l'on précipite par l'alcool, on obtient un composé renfermant 3 atomes d'argent pour 4 de glycocolle.

Lorsqu'on fait chauffer le glycocolle argentique avec de l'iodure d'éthyle, celui-ci est absorbé et on remplace de l'hydrogène par de l'éthyle dans le glycocolle. L'oxyde d'argent détruit ce composé en régénérant du glycocolle. Distillé avec la baryte, il fournit plusieurs bases, entre autres l'éthyle-méthylamine. L'iodure d'éthyle agit d'une ma-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIII, p. 99. [Nouv. sér., t. LVII.] Janvier 1865.

nière analogue sur l'alanine, et la combinaison qui se forme est décomposée par l'oxyde d'argent avec production d'alanine.

Le glycocolle, qui participe à la fois des caractères d'un acide et de ceux d'une ammoniaque, peut fixer de l'éthyle à deux places différentes et donner ainsi le composé :

$$\left.\begin{array}{l} C^2H^5 \\ H \\ CH^2 \end{array}\right\} Az \quad \left.\begin{array}{l} CO \\ H \end{array}\right\} O$$

qui est l'éthylglycocolle de M. Heintz, et

$$\left.\begin{array}{l} H \\ H \\ CH^2 \end{array}\right\} Az \quad \left.\begin{array}{l} CO \\ C^2H^5 \end{array}\right\} O$$

qui est l'éther éthylglycocollique ; ce dernier n'est stable que combiné aux acides. On obtient l'iodhydrate en faisant réagir l'iodure d'éthyle sur un mélange de glycocolle et d'alcool absolu. Lorsqu'on décompose la dissolution aqueuse par l'oxyde d'argent, il se forme du glycocolle et de l'alcool.

En faisant agir l'iodure de méthyle sur le glycocolle, on obtient les composés

$$1^\circ\ 2(C^2H^5AzO^2),HI \quad \text{et} \quad 2^\circ\ C^2AzH^4,CH^3,O^2$$

en vertu de l'équation :

$$3C^2H^5AzO^2 + 2CH^3I = 2(C^2H^5AzO^2),HI + C^2AzH^4,CH^3,O^2,CH^3I.$$

Le premier, étant insoluble dans l'alcool absolu, peut être facilement séparé du second. On soumet à la distillation la dissolution alcoolique et on agite le résidu avec du chlorure d'argent ; l'iodhydrate est transformé en chlorhydrate qui est plus stable et qui, desséché, cristallise en aiguilles blanches, inaltérables à l'air.

Ce composé ne se combine pas au chlorure de platine, il peut être bouilli avec l'eau sans éprouver de décomposition. Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'oxyde d'argent et de l'eau, il se forme du glycocolle et de l'alcool méthylique. Les auteurs attribuent à ce composé la formule rationnelle

$$\left.\begin{array}{l} H \\ H \\ CH^2 \end{array}\right\} Az \quad \left.\begin{array}{l} CO \\ CH^2 \end{array}\right\} O,CH^3Cl$$

et pensent qu'il résulte de l'union de l'éther méthylglycocollique et du chlorure de méthyle.

La décomposition que l'oxyde d'argent lui fait éprouver ne permet pas d'admettre la formule suivante :

$$\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}CH^3\\ H\\ CH^2\end{array}\right\}Az\\ \qquad\left.\begin{array}{l}CO\\ CH^3\end{array}\right\}O,HCl.\end{array}$$

En faisant bouillir pendant quelque temps le chlorure d'acétyle avec un excès de la combinaison de glycocolle et d'argent, filtrant et lavant le résidu avec de l'éther, il reste un mélange de chlorure d'argent, d'argent-glycocolle et d'acide acéturique; on sépare ce dernier en le faisant dissoudre dans l'alcool absolu. En chassant l'alcool par la distillation, il reste de petits cristaux blancs d'acide acéturique solubles dans l'eau et dans l'alcool. Chauffés à 130°, ils brunissent sans perdre d'eau, et bouillis avec l'eau, ils ne sont pas décomposés.

Les acéturates sont solubles; ceux de plomb et d'argent sont cristallins.

On peut préparer aussi l'acide acéturique avec le zinco-glycocolle et le chlorure d'acétyle, mais il est alors moins pur.

Les auteurs croient que par l'action de l'argent-glycocolle

$$\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}H\\ H\\ CH^2\end{array}\right\}Az\\ \qquad\left.\begin{array}{l}CO\\ Ag\end{array}\right\}O\end{array}$$

sur le chlorure d'acétyle, il se forme d'abord l'anhydride

$$\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}H\\ H\\ CH^2\end{array}\right\}Az\\ \qquad\left.\begin{array}{l}CO\\ C^2H^3O\end{array}\right\}O\end{array}$$

qui, par une transposition moléculaire, se change en acide acéturique

$$\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}C^2H^3O\\ H\\ CH^2\end{array}\right\}Az\\ \qquad\left.\begin{array}{l}CO\\ H\end{array}\right\}O\ (1).\end{array}$$

(1) Les auteurs ont pensé que cette transposition moléculaire pouvait encore se produire lorsqu'un atome d'hydrogène du type ammoniaque est déjà remplacé par un radical acide; à cet effet, ils ont exécuté l'expérience suivante : on fait bouillir de l'hippurate d'argent, desséché entre 100 et 110°, avec du chlorure de benzoyle et de l'éther anhydre; on sépare le chlorure d'argent formé et on évapore à siccité; il reste une masse cristalline acide; on l'agite avec de l'éther et une dissolution aqueuse de carbonate de potasse pour dissoudre l'acide benzoïque qui a pris naissance. On évapore la dissolution éthérée, on dissout le résidu dans l'alcool et on précipite par l'eau; il se forme une matière résineuse brune qu'on

Action de l'acide azoteux sur l'aniline et les couleurs d'aniline, par M. Max. VOGEL (1).

I. — *Acide azoteux et aniline.*

Il y a quelques années déjà M. Mène (2) a communiqué quelques faits sur une matière colorante d'un rouge jaunâtre qui se forme lorsqu'on fait réagir l'acide azoteux sur l'aniline. D'après M. Vogel, qui a repris les recherches de M. Mène, la réaction est très-vive : il se dégage des vapeurs rutilantes denses d'une odeur très-désagréable; en même temps le liquide s'échauffe fortement; aussi faut-il avoir soin de le refroidir pour éviter une décomposition complète. Après un certain temps, la liqueur prend une couleur d'un rouge jaunâtre, tandis que la majeure partie de l'aniline se résinifie. Si l'on ajoute alors un alcali, on obtient une dissolution claire d'une belle couleur jaune, sur laquelle nagent des gouttelettes huileuses, tandis que la matière résineuse se dépose au fond du vase; par l'addition d'un acide, la matière colorante devient rouge.

Avec une dissolution alcoolique d'aniline, les réactions sont les mêmes.

L'auteur ayant chauffé à 110°, dans un tube scellé, un mélange d'aniline, d'alcool et d'azotate d'éthyle *brut* (ce dernier contenait encore de l'acide azotique, de l'acide azoteux et de l'aldéhyde), obtint une matière colorante rouge ayant beaucoup d'analogie avec le rouge d'aniline ordinaire. Elle en diffère cependant en ce que, par l'action de l'acide sulfurique concentré, elle se colore en violet ou en bleu foncé. Par l'addition de l'eau ou d'un alcali, elle reprend sa couleur rouge primitive.

II. — *Acide azoteux et rosaniline.*

En faisant réagir l'acide azoteux sur une dissolution alcoolique de fuchsine, l'auteur a remarqué des changements de couleur très-curieux :

lave à l'eau et qu'on dessèche. Au bout de quelques semaines, cette matière durcit et devient pulvérisable. Sa formule est :

$$\left.\begin{matrix} C^7H^5O \\ H \\ CH^2 \end{matrix}\right\} Az \quad \left.\begin{matrix} CO \\ C^7H^5O \end{matrix}\right\} O.$$

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIV, p. 453.

(2) Dingler, *Polytechn. Journal*, t. CLIX, p. 465; *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXII, p. 462.

ainsi la dissolution devint bientôt d'un violet magnifique, puis elle se colora en bleu; un peu plus tard le bleu fit place à un beau vert foncé, puis à un vert plus jaunâtre, et finalement la liqueur devint d'un jaune rougeâtre.

Le jaune, tout aussi bien que le bleu et le vert intermédiaires, peut teindre directement la soie et la laine; cependant le bleu fournit une teinte un peu violacée, et le vert ne donne pas une nuance très-belle. Il est à remarquer aussi qu'il faut employer le bleu immédiatement après sa formation, parce que si on l'abandonne à lui-même, il devient verdâtre, puis se change en jaune, probablement par suite de l'action de l'acide libre encore contenu dans la solution.

L'auteur n'est pas parvenu à isoler les matières colorantes bleue et verte.

Le produit final de l'action du gaz azoteux sur la rosaniline est une substance jaune.

Quand on se sert d'une dissolution alcoolique *concentrée* de fuchsine, pendant l'action de l'acide azoteux, une partie de la rosaniline se sépare et fournit plus tard une masse résineuse assez soluble dans l'eau qu'elle colore en jaune. Le liquide, débarrassé de cette matière poisseuse, étant évaporé au bain-marie, laisse pour résidu une masse pâteuse rouge se solidifiant par le refroidissement et pouvant alors être facilement pulvérisée. Cette nouvelle matière colorante se présente sous la forme d'une poudre rouge, ayant l'aspect du cinabre. Aussi pour cette raison, et en même temps pour rappeler sa génération au moyen de la rosaniline, M. Vogel a donné à ce corps le nom de *cinaline*.

L'analyse de la cinaline, bien desséchée sous le récipient de la machine pneumatique, conduit à la formule :

$$C^{40}H^{19}Az^{2}O^{12}$$

	Calculé.		Trouvé. I. a.	I. b.	II. a.	II. b.	II. c.
C^{40}	240	62,6	60,221	»	62,231	62,528	»
H^{19}	19	4,9	4,641	»	4,978	4,945	»
Az^{2}	28	7,4	»	8,170	»	»	7,410
O^{12}	96	25,1	»	»	»	»	»
	383	100,0					

La transformation de la rosaniline en cinaline peut être expliquée par l'équation :

$$\underset{\text{Rosaniline.}}{C^{40}H^{19}Az^{3}H^{2}O^{2}} - H^{2}O^{2} + 4(AzO^{3}) = \underset{\text{Cinaline.}}{C^{40}H^{19}Az^{2}O^{12}} + 5Az$$

En effet, pendant la réaction, une quantité notable d'azote est mise en liberté.

Pour se rendre compte du rôle que l'alcool pouvait avoir joué pendant la formation de la cinaline, M. Vogel répéta l'opération que nous venons de décrire, mais en se servant cette fois-ci d'une solution aqueuse de fuchsine du commerce. On n'observa rien moins que de belles colorations, tout au contraire, la couleur rouge passa rapidement au brun sale. La liqueur étendue de beaucoup d'eau prit une couleur jaune, ce qui fit supposer à l'auteur que la matière colorante obtenue de cette manière était identique avec la cinaline.

L'essai fut répété, mais en se servant de rosaniline pure dissoute dans de l'acide acétique étendu. Le courant d'acide nitreux qu'on fit passer à travers la solution y produisit une vive effervescence due au dégagement de l'azote, et la liqueur, qui s'échauffa pendant la réaction, prit une couleur brune. Evaporée au bain-marie, elle laissa pour résidu une masse d'un brun chocolat qui ne parut différer de la cinaline que par sa couleur.

Les phénomènes de coloration qu'on observe pendant la formation de la cinaline au sein d'une dissolution alcoolique et qui ne se produisent pas lorsqu'on se sert d'une solution aqueuse, peuvent être considérés comme secondaires, et attribués à la formation simultanée d'une certaine quantité d'aldéhyde. Du reste, M. Lauth a déjà fait observer que par l'action de l'aldéhyde et en présence d'un acide libre, la rosaniline était convertie en une matière violette ou bleue, et la formation du corps vert qui se produit un peu plus tard est utilisée pour la fabrication du vert d'aniline.

La cinaline possède les propriétés suivantes : elle fond déjà au-dessous de 100°; à une température un peu plus élevée, elle dégage des vapeurs jaunes très-épaisses, puis elle s'enflamme subitement en produisant une légère détonation; elle laisse alors un notable résidu de charbon. Lorsqu'on la soumet à la distillation sèche, les vapeurs jaunes se condensent en gouttelettes huileuses, se solidifiant par le refroidissement ; dans la cornue il reste un résidu spongieux de charbon.

Dans l'eau froide, la cinaline est insoluble; l'eau bouillante en dissout de petites quantités en se colorant en jaune. Si l'on fait bouillir pendant longtemps un excès de cinaline avec de l'eau, une faible partie se dissout tandis que le reste fond en une masse transparente feuilletée ayant beaucoup d'analogie avec la gomme laque. L'alcool dissout facilement la cinaline, surtout à chaud; dans l'éther, elle est

encore plus soluble. Elle se dissout de même dans le chloroforme, le sulfure de carbone, les acides et les alcalis concentrés.

La cinaline présente toutes les propriétés d'une véritable matière colorante. Elle colore la laine et la soie en un beau jaune à reflets rougeâtres; cette nuance est assez semblable à celle que donne l'acide picrique. Les teintures qu'elle fournit sont très-stables; l'air et la lumière ne paraissent les altérer que très-faiblement. Si l'on introduit une pièce teinte avec la cinaline dans une atmosphère d'ammoniaque, elle devient d'un rouge magnifique; cette belle coloration disparaît malheureusement au bout de peu de temps, et le tissu redevient jaune. En général, les réactions avec les alcalis permettent de reconnaître facilement la cinaline; un morceau de papier à filtre imbibé de cette matière colorante et placé au-dessus de l'ouverture d'un flacon d'ammoniaque se colore rapidement en rouge; plongé dans un acide, il reprend sa couleur jaune primitive.

Les acides précipitent la cinaline de ses solutions alcalines sous forme de flocons légers qui nagent sur le liquide.

La cinaline est assez stable : les oxydants faibles ne l'altèrent pas. Quand on la disssout à froid dans l'acide sulfurique et qu'on ajoute à la solution un peu de chromate de potasse, l'acide chromique est réduit et le liquide se colore en vert. Le chlore décolore peu à peu sa solution alcoolique. La cinaline, chauffée avec un mélange de minium et d'acide azotique, reste intacte. L'acide azotique fumant ne l'attaque pas davantage; mais un mélange de cet acide avec l'acide sulfurique concentré décolore, à chaud, la solution de cinaline.

L'acide sulfureux est sans action sur sa dissolution alcoolique. Quand on ajoute des fragments d'amalgame de sodium à de la cinaline en suspension dans l'eau, la matière colorante se dissout par suite de la formation de soude caustique; les acides la précipitent inaltérée.

En résumé, la cinaline a plutôt les caractères d'un acide que ceux d'une base, puisqu'elle se dissout facilement dans les alcalis et que les acides la précipitent de cette solution.

III. — *Acide azoteux et bleu d'aniline.*

Le bleu d'aniline en dissolution dans l'alcool est attaqué beaucoup plus difficilement que la rosaniline; après un certain temps la liqueur prend une coloration verte peu agréable. Si l'on en prend alors une petite quantité, qu'on la dissolve dans l'eau, puis qu'on y ajoute goutte à goutte de l'acide sulfurique concentré, il se forme autour de chaque goutte d'acide une zone d'un bleu d'indigo. Une plus grande quantité

d'acide sulfurique fait prendre à toute la liqueur une couleur bleue; mais aussitôt qu'on ajoute un excès d'ammoniaque, elle devient verte, puis jaune clair.

Si l'on prolonge l'action de l'acide azoteux sur le bleu d'aniline, la solution se colore en jaune et la majeure partie de la matière colorante se sépare en une poudre qui paraît être identique avec la cinaline.

Le *bleu soluble* produit exactement les mêmes réactions que le bleu d'aniline ordinaire ou *bleu de Lyon insoluble.*

IV. — *Acide azoteux et violet d'aniline.*

Le violet d'aniline, préparé d'après la méthode de M. Girard, étant un mélange de rouge et de bleu d'aniline, se comporte avec l'acide azoteux comme la rosaniline; il faut cependant un temps plus long pour terminer la réaction, ce qui doit évidemment être attribué à la présence du bleu.

V. — *Acide azoteux et dahlia.*

Une solution alcoolique de *dahlia* (violet d'éthyl-rosaniline de M. Hofmann) se colore au bout de fort peu de temps en bleu, puis en brun magnifique. Cette couleur brune passe graduellement au jaune.

Si l'on emploie un grand excès d'acide azoteux, la matière colorante se sépare et vient nager sur le liquide, tandis que la solution prend une nuance verte qui disparaît de nouveau au bout de quelque temps. La matière colorante, séchée et pulvérisée, présente les mêmes caractères que la cinaline préparée au moyen de la rosaniline.

VI. — *Acide azoteux et vert d'aniline.*

D'abord la solution se décolore et se trouble par suite de la séparation du soufre, puis elle se colore en rose faible pour donner naissance un peu plus tard à une coloration verte bien différente de celle primitive. En effet, par l'ammoniaque ce vert devient jaune, presque incolore, tandis que ce réactif n'a aucune action sur le vert d'aniline proprement dit. La matière verte qui se forme par l'action de l'acide azoteux appliqué à la teinture ne donne que des nuances sales.

Par un excès d'acide azoteux, il se forme ici encore la matière colorante jaune, surtout si l'on emploie le vert d'aniline *en pâte* ou *en poudre* tel qu'on le trouve maintenant dans le commerce.

VII. — *Acide azoteux et brun d'aniline.*

Le brun d'aniline a été préparé en faisant réagir sur 1 gramme de bleu d'aniline 4 grammes de chlorhydrate d'aniline. Le mélange a été introduit dans une petite cornue munie d'un réfrigérant disposé de telle façon que l'aniline condensée pût retomber continuellement dans la cornue. On a chauffé au bain-marie, à 200°; une vive effervescence s'est bientôt manifestée et le liquide a pris rapidement une couleur brune. On s'est alors débarrassé, par la distillation, de l'excès d'aniline.

Cette matière colorante brune, dissoute dans l'eau ou dans l'alcool et soumise à l'action d'un courant d'acide azoteux, fournit aussi une substance jaune analogue à la cinaline.

De ce qui précède nous pouvons donc tirer les conclusions suivantes :

1° Par l'action d'un courant d'acide azoteux sur l'aniline et les couleurs d'aniline, en dissolution aqueuse ou alcoolique, il se forme, comme produit final, sans exception, une matière colorante jaune. L'acide azoteux paraît être d'après cela un excellent réactif des couleurs d'aniline.

2° Le produit jaune qu'on obtient avec l'aniline est différent de celui que fournissent les solutions des couleurs d'aniline, puisqu'il donne des réactions tout à fait distinctes. En effet, tandis que la cinaline, produite au moyen des couleurs d'aniline, devient rouge par les alcalis et reprend ensuite sa couleur jaune primitive par l'action d'un acide, la matière colorante de M. Mène, au contraire, rougit sous l'influence des acides et redevient jaune par un alcali.

3° Toutes les matières colorantes dérivées de l'aniline traitées par l'acide azoteux fournissent le même produit, la *cinaline*, dont la formule est :

$$C^{40}H^{19}Az^{2}O^{12}.$$

Sur les periodures de quelques bases organiques,

par M. W. A. TILDEN (1).

Lorsqu'on abandonne pendant quelque temps à l'air une solution de caféine dans de l'alcool faible, additionnée d'une quantité notable d'acide iodhydrique, on remarque la formation d'une masse de cristaux. Ce sont de longs prismes brillants verts et montrant des reflets métalliques. On les lave avec une petite quantité d'alcool faible con-

(1) *Journal of the Chemical Society*, 2e série, t. III, p. 99. Avril 1865.

tenant en solution une ou deux gouttes d'acide iodhydrique coloré. On les dessèche dans le vide. Ils sont très-solubles dans l'alcool, et une portion s'en dépose par évaporation spontanée. Évaporée à l'aide de la chaleur, la solution alcoolique dépose des grains noirs.

Examinés au microscope, ces cristaux possèdent tous les caractères optiques du sulfate d'iodoquinine d'Herapath. Leur composition est exprimée par la formule

$$2(C^8H^{10}Az^4O^2,I^3)\ 3H^2O \quad (1).$$

L'hyposulfite de soude enlève 2 atomes d'iode à la *triiodocaféine*. Il semble donc que le troisième atome d'iode y soit contenu à l'état d'acide iodhydrique. On peut en conclure que la composition des cristaux est exprimée par la formule

$$2[(C^8H^{10}Az^4O^2,HI)I^2] + 3H^2O \quad (2).$$

L'auteur a aussi obtenu la triiodocaféine avec un seul équivalent d'eau de cristallisation. Il décrit aussi des composés d'iode et d'éthylcaféine et de méthylcaféine.

Lorsqu'on triture la strychnine avec de l'iode et qu'on épuise la masse par l'eau bouillante, il reste une iodostrychnine qui cristallise en écailles orangées au sein de l'alcool. Pelletier a attribué à ce corps la formule

$$4(C^{21}H^{22}Az^2O^2)I^6.$$

Lorsqu'on ajoute une solution alcoolique d'iode à une solution de strychnine dans l'alcool étendu, acidulée par l'acide chlorhydrique ou iodhydrique, il se forme un précipité brun. Ce corps se dépose du sein de l'alcool bouillant en prismes brillants d'un rouge brun. L'auteur lui attribue la formule

$$C^{21}H^{22}Az^2O^2,HI,I^2 \quad (3).$$

(1) $C = 12$; $H = 1$; $O = 16$.

(2) Il est à remarquer que cette formule ne s'accorde pas avec la formule brute indiquée plus haut et que l'auteur donne lui-même. Le corps qu'il a obtenu n'est pas en réalité la triiodocaféine, c'est de l'iodhydrate de diiodocaféine, c'est-à-dire de l'iodhydrate de caféine auquel se seraient ajoutés 2 atomes d'iode. A. W.

(3) Ce corps aurait la composition d'un iodhydrate de strychnine auquel se seraient ajoutés 2 atomes d'iode. A. W.

Sur la cocaïne, par M. W. LOSSEN (1).

L'auteur a complété le travail commencé par M. Niemann sur l'alcaloïde contenu dans les feuilles de coca (2). Il a modifié comme il suit le procédé de préparation de la cocaïne. On épuise les feuilles de coca par l'eau froide ou par l'eau portée à 60 ou 80°. On précipite la solution par l'acétate de plomb et on enlève l'excès de plomb par une solution saturée de sulfate de soude, de manière à la rendre faiblement alcaline, puis on l'agite avec de l'éther qui dissout la cocaïne. On passe l'éther à travers une chausse, puis on le distille : la cocaïne reste à l'état impur.

La liqueur, débarrassée de la cocaïne, renferme de l'*hygrine*. Pour en retirer cette base, on commence par précipiter les sels de chaux par un excès de carbonate de soude et on agite de nouveau avec de l'éther. La liqueur éthérée laisse, après l'évaporation, un liquide brun, fortement alcalin et qui renferme de l'hygrine mélangée à d'autres corps. L'auteur se réserve le droit d'étudier cette substance.

Pour purifier la cocaïne brute, on la mêle avec de l'eau, on la dissout dans une petite quantité d'acide chlorhydrique, et on soumet le liquide à la dialyse. Le chlorhydrate de cocaïne passe rapidement, tandis que la matière colorante reste en grande partie. On précipite de nouveau la cocaïne par le carbonate de soude, et lorsqu'elle est devenue cristalline, on la recueille sur un filtre et on la fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool. Avec de bonnes feuilles de coca on obtient 2 grammes de cocaïne par kilogramme.

M. Niemann avait attribué à la cocaïne la formule

$$\text{Ɵ}^{16}H^{20}Az\text{Ɵ}^{4}.$$

L'auteur propose la formule

$$\text{Ɵ}^{17}H^{21}Az\text{Ɵ}^{4}.$$

La cocaïne cristallise en prismes à six ou à quatre pans appartenant au type du prisme rhomboïdal oblique. Les solutions de ses sels sont précipitées par les alcalis caustiques, par l'ammoniaque (le précipité se dissout facilement dans un excès d'ammoniaque), par le carbonate de soude, par le carbonate d'ammoniaque, par les bicarbonates alcalins lorsque les liqueurs sont concentrées, par les chlorures stanneux,

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIII, p. 351. [Nouv. sér., t. LVII.] Mars 1864.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, t. II, p. 373 (1860).

mercurique, aurique, platinique; par les acides picrique, phosphomolybdique. L'eau iodée, ou l'iodure ioduré de potassium, donne un précipité brun.

Le chlorhydrate de cocaïne

$$C^{17}H^{21}AzO^{4},HCl$$

cristallise de sa solution alcoolique sous la forme de prismes à quatre pans tronqués par une face terminale. Les sels doubles de platine et d'or sont des précipités jaunes. Le sulfate de cocaïne forme, après la dessiccation, une masse gommeuse qui devient cristalline à la longue. L'oxalate cristallise assez rapidement en cristaux confus. L'auteur a obtenu un oxalate acide

$$C^{17}H^{21}AzO^{4},C^{2}H^{2}O^{4},$$

sous la forme de cristaux très-déliés.

Ecgonine. — On sait que la cocaïne se dédouble par l'action de l'acide chlorhydrique concentré, en donnant de l'acide benzoïque et un corps azoté auquel M. Woehler a donné le nom d'ecgonine. L'auteur a trouvé que ces corps ne sont pas les seuls produits du dédoublement de la cocaïne. Il se forme en même temps de l'alcool méthylique. Si l'on exprime la composition de l'ecgonine par la formule

$$C^{9}H^{15}AzO^{3},$$

la réaction dont il s'agit est exprimée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Cocaïne.}}{C^{17}H^{21}AzO^{4}} + 2H^{2}O = \underset{\text{Ecgonine.}}{C^{9}H^{15}AzO^{3}} + \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^{7}H^{6}O^{2}} + \underset{\text{Alcool méthylique.}}{CH^{4}O}.$$

Il reste à remarquer que l'esprit de bois, en réagissant soit sur l'acide chlorhydrique, soit sur l'acide benzoïque, donne naissance à du chlorure et à du benzoate de méthyle.

Pour isoler l'ecgonine, on agite la liqueur acide avec de l'éther qui dissout l'acide benzoïque et l'éther méthylbenzoïque, et on évapore la liqueur aqueuse à siccité au bain-marie. Il reste du chlorhydrate d'ecgonine qu'on lave à l'alcool absolu et qu'on dissout ensuite dans l'eau. La solution aqueuse étant décomposée par l'oxyde d'argent humide, l'ecgonine reste dissoute. On filtre, on évapore au bain-marie et on dissout le résidu dans l'alcool absolu bouillant : l'ecgonine cristallise par le refroidissement. Ces cristaux renferment une molécule d'eau de cristallisation et constituent des prismes rhomboïdaux obliques, incolores, brillants. Ils possèdent une saveur faiblement amère et douceâtre. Ils sont très-solubles dans l'eau, moins solubles dans

l'alcool absolu, insolubles dans l'éther. Les solutions sont neutres. L'ecgonine déshydratée fond à 198° en brunissant et en se décomposant partiellement.

Le chlorhydrate double d'ecgonine et de platine

$$C^9H^{15}AzO^3,HCl,PtCl^2$$

est très-soluble dans l'eau et est précipité par l'alcool de sa solution aqueuse. En ajoutant l'alcool par petites portions, on peut l'obtenir sous la forme de longs prismes d'un rouge-orangé. L'ecgonine ne paraît pas être le seul corps azoté qui résulte du dédoublement de la cocaïne. Il se forme en même temps, comme produit secondaire, une autre base dont le chlorhydrate se dissout dans l'alcool absolu. La solution aqueuse de cette base, évaporée en consistance de sirop, se prend finalement en gros cristaux.

L'auteur fait remarquer, en terminant, que la cocaïne peut être envisagée comme étant la *benzoyl-méthyl-ecgonine*. Il n'a pas encore réussi à la préparer par synthèse, en faisant réagir sur l'ecgonine d'abord l'iodure de méthyle, puis, sur la méthyl-ecgonine ainsi formée, le chlorure de benzoyle.

Sur quelques principes contenus dans les liquides musculaires, par M. H. LIMPRICHT (1).

On a extrait la créatine de 100 kilogrammes de la viande d'un jeune cheval. L'eau mère évaporée a déposé des masses gélatineuses qui ont été recueillies sur un filtre, dissoutes dans l'eau et précipitées par l'alcool. Ce traitement ayant été répété à plusieurs reprises, on a obtenu une poudre d'un blanc éclatant qui n'était autre chose que de la *dextrine*. L'eau mère d'où les masses gélatineuses s'étaient déposées a été mélangée avec de l'alcool qui a précipité des quantités notables de dextrine. On en a obtenu 400 grammes. La viande d'un autre cheval n'en renfermait point, mais le foie de ce dernier en contenait des quantités notables, au lieu de la matière glycogène.

L'eau mère alcoolique, débarrassée de dextrine, a été précipitée par l'acide sulfurique faible. Le dépôt formé de sulfate de potasse et de créatine a été recueilli sur un filtre; le liquide filtré a été débarrassé d'alcool par distillation, puis agité avec de l'éther qui en a extrait l'acide lactique. Le résidu, mêlé avec de l'alcool absolu, a dé-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIII, p. 293. [Nouv. sér., t. XVII.] Mars 1865.

posé, au bout de huit jours, des cristaux de taurine et de sarcine, qu'on a pu séparer facilement à l'aide de l'eau.

Le dépôt formé par l'alcool absolu dans l'eau mère primitive, et qui renfermait la dextrine, a été redissous dans une petite quantité d'eau, et la solution a été additionnée peu à peu de petites quantités d'alcool; la dextrine s'est précipitée sous forme sirupeuse. La liqueur, débarrassée d'alcool, a été précipitée successivement par le sous-acétate de plomb, qui en a séparé de l'inosite, puis par l'acétate mercurique, qui en a séparé de la sarcine.

L'auteur a soigneusement vérifié les propriétés de la dextrine. Son pouvoir rotatoire spécifique était de $[\alpha] = 150°$ (à droite). Abandonnée avec de la craie et du fromage dans un endroit chaud, elle a donné, au bout de quinze jours, de l'acide lactique ordinaire. Au contact de la salive ou par l'action de l'acide sulfurique étendu, elle a donné du glucose dextrogyre ($[\alpha] = 52°,8$ à droite), mais qu'il a été impossible d'obtenir à l'état cristallisé.

Acide inosique. — L'auteur a séparé de la chair des harengs et des orphies communes ou aiguilles de mer (*Belone vulgaris*) des acides analogues à l'acide inosique, mais dont les sels de baryum ont donné à l'analyse des nombres différents de ceux qu'exige la formule de l'inosate de baryum de M. Liebig. Pour extraire l'acide des harengs, l'auteur a soumis à l'ébullition le liquide provenant de 400 poissons; l'albumine ayant été séparée, il a précipité par l'eau de baryte et il a évaporé. La créatine a cristallisé. L'eau mère ayant été mêlée avec de l'acide sulfurique étendu, il s'est formé un précipité de sulfate de baryum et d'acide protique. Le liquide filtré a été additionné de nouveau d'eau de baryte jusqu'à réaction alcaline, et la solution, après une nouvelle filtration, a été évaporée en consistance sirupeuse. Elle a laissé déposer des cristaux de créatine et d'un sel de baryte peu soluble qui a été obtenu sous forme de petites paillettes nacrées. Ce sel possédait une composition exprimée par la formule

$$C^{13}H^{17}Ba^{2}Az^{5}O^{14} + 8H^{2}O.$$

600 harengs ont été traités de la même manière dans une seconde opération; on n'a pas obtenu trace de ce sel de baryte. D'autre part, on a pu retirer de 100 orphies communes un sel de baryum cristallisé en écailles nacrées et qui renfermait

$$C^{10}H^{14}Ba^{2}Az^{4}O^{11}.$$

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Sur les moyens à employer pour rafraîchir l'air à introduire dans les lieux ventilés régulièrement, par M. MORIN et par M. REGNAULT (1).

Le premier procédé essayé a été de faire passer l'air extérieur aspiré par la cheminée de ventilation à travers un jet d'eau divisée à l'état pulvérulent, mais ce moyen exige une trop grande force motrice et ne peut être considéré que comme ressource exceptionnelle.

Le second moyen consiste à faire passer l'air contre les parois d'enveloppes ou de réservoirs métalliques dans l'intérieur desquels circule de l'eau plus ou moins froide; mais ce moyen exige des surfaces trop considérables et est inacceptable dans la pratique.

Les deux procédés suivants sont les seuls qui puissent être facilement appliqués.

Le premier consiste tout simplement à assurer, par l'ouverture d'orifices nombreux et largement proportionnés, l'admission et l'évacuation de l'air, et n'exige que des dispositions faciles à réaliser et peu dispendieuses.

Le deuxième est la simple imitation des effets naturels de la pluie et consiste dans l'arrosement continuel des édifices; il n'exige qu'environ 1m.c.,32 d'eau par heure pour mouiller suffisamment 100 mètres carrés. La dépense annuelle, pour la gare d'Orléans, par exemple, ne serait que de 1,000 francs.

M. Regnault, à propos de la communication de M. Morin, a rappelé qu'il avait présenté pour le palais de l'Industrie, à l'époque de la dernière exposition universelle à Paris, un projet consistant à prendre l'air au dehors et à le faire passer dans des galeries souterraines d'où il était aspiré à l'aide de canaux qui le déversaient dans les salles par des piédestaux creux, à la hauteur de la tête des visiteurs, ce qui ne produisait pas de courants d'air nuisibles.

Cette disposition devait principalement recevoir son application pour la longue galerie établie sur le cours la Reine.

Dans ce projet, M. Regnault avait proposé de rendre double la grande couverture demi-cylindrique en zinc formant la toiture. Sur l'arête supérieure de ce demi-cylindre extérieur se trouvaient des cheminées nombreuses en tôle à section rectangulaire. L'air, dans l'espace demi-

(1) *Comptes rendus*, t. LXI, p. 181 (1865).

annulaire entre les deux surfaces servant de couverture, se trouvait chauffé par le soleil; ce système produisait donc une aspiration de l'air et son évacuation au dehors.

Le système conçu par M. Regnault a reçu son application pour les bâtiments destinés à l'exposition universelle des tableaux. Les toitures à châssis vitrés ont été faites doubles et ont été surmontées de cheminées pour produire l'aspiration par la chaleur solaire. Les bouches d'accès de l'air extérieur étaient disposées comme il a été dit plus haut.

M. Morin répond à ces observations que même dans des locaux livrés à la circulation publique l'arrivée de l'air par des orifices ménagés dans le sol présente des inconvénients graves, et que la plupart du temps la vitesse d'arrivée de l'air ne pourrait rester comprise dans des limites convenables. Bw.

Sur le gaz de l'éclairage, par **M. ROGERS** (1).

M. le professeur Rogers affirme que l'addition d'un centième d'acide carbonique au gaz de l'éclairage diminue de 5 p. % le pouvoir éclairant de celui-ci. Une proportion de 58 p. % d'acide carbonique, qui n'empêche pas la combustion, rend la flamme si obscure qu'elle est sans effet sur le photomètre (2).

La poudre à canon rendue inexplosible, par **M. GALE** (3).

L'auteur mélange à la poudre à canon du verre pulvérisé plus fin encore que la poudre elle-même. A parties égales de verre et de poudre; l'inflammabilité de cette dernière a considérablement diminué, mais pour qu'elle soit tout à fait nulle, il faut prendre une partie de poudre pour 4 parties de verre pulvérisé et en faire un mélange aussi intime que possible. On peut introduire dans un tonneau ainsi préparé un corps chauffé au rouge sans qu'il y ait explosion.

Pour rendre à la poudre ses propriétés primitives, il suffit de la tamiser; le verre pulvérisé passe, la poudre reste sur le tamis.

(1) *Les Mondes*, t. VII, p. 718.

(2) Ces résultats sont extraits d'un mémoire ayant pour objet d'exposer une méthode d'essais chimiques et photométriques sur le gaz de l'éclairage, méthode adoptée pour la vérification du gaz pour l'état du Massachusetts. Tout en laissant à M. le professeur Rogers la responsabilité de ses résultats, nous citerons ici l'influence de faibles quantités d'oxygène ou d'air mélangé sur le pouvoir éclairant du gaz en renvoyant au tableau inséré dans le mémoire de MM. Paul Audouin et P. Bérard (*Annales de Chim. et de Phys.*, 3e sér., t. LXV, p. 481, année 1862). On verra que 6 p. % d'air introduit dans un gaz de l'éclairage de bonne qualité suffit pour diminuer de moitié son pouvoir éclairant. Un mélange composé de 20 parties d'air et de 80 de gaz ne donne plus de lumière. F. L.

(3) *Moniteur scientifique*, p. 764, n° 208.

Recherches sur la fonte et sur le métal de Bessemer, par M. Max. BUCHNER (1).

La constitution de la fonte et de l'acier a été l'objet de nombreuses recherches et de longues discussions, surtout dans ces dernières années. On a attribué aux différents éléments qu'on y rencontre une grande influence sur la qualité et les propriétés de ces produits. Mais l'exactitude des analyses faites depuis quelque temps, et d'après d'anciennes méthodes analytiques, pouvant être contestée, l'auteur a entrepris de nouvelles recherches en suivant les méthodes d'analyses les plus récentes et donnant les résultats les plus exacts. Il a examiné particulièrement la fonte spéculaire, la fonte blanche, la fonte grise et le métal de Bessemer.

La fonte spéculaire ou miroitante se distingue surtout par la grandeur de ses facettes de subdivision ; cependant elle affecte quelquefois une structure radiée, ce qui porterait à croire, de prime abord, qu'elle est le produit éliminé d'un mélange très-pauvre en carbone. L'analyse ne confirme pas cette supposition, et il faut admettre que cette structure particulière a pour cause un changement de position des molécules. C'est ainsi que dans la fonte spéculaire à grandes facettes, celles-ci sont à angle droit ou fortement inclinées, tandis que la fonte radiée ou rayonnée présente un clivage horizontal.

Les diverses espèces de fontes spéculaires ou miroitantes renferment en moyenne 4,17 p. $^0/_0$ de carbone. Les fontes au charbon de bois ne renferment qu'une faible proportion de silicium, celles au coke en contiennent une quantité plus notable. Le graphite, qu'on n'y trouve que dans quelques cas particuliers et en faibles quantités, paraît être sans influence sur leur constitution. Ces résultats s'accordent avec ceux obtenus par M. Rammelsberg, en opérant sur la fonte spéculaire de Mägdesprung.

Le fer carburé *au quart*, tel que l'admet M. Gurlt, exige 5,68 p. $^0/_0$ de carbone. La fonte spéculaire ne renfermant en moyenne que 4,17 p. $^0/_0$ de carbone, un fer carburé *au cinquième* en contenant 4,10 p. $^0/_0$, s'en rapprocherait, par conséquent, beaucoup plus. Cependant on ne peut pas affirmer qu'un pareil carbure existe réellement, et les écarts sont encore trop grands pour qu'on puisse admettre avec certitude l'existence d'une combinaison de composition constante.

(1) *Berg-und Hüttenmännische-Zeitung*, 1865, nº 16 ; Dingler, *Polytechnisches Journal*, t. CLXXVI, p. 374.

Les analyses des autres espèces de fonte montrent que le degré de carburation augmente avec la température du haut-fourneau jusqu'au point de saturation ; à partir de ce moment, une proportion de carbone correspondant à la température se sépare et est remplacée en partie par du silicium.

Les nos 16 à 24 du tableau suivant comprennent les diverses espèces de fontes de Vordernberg (Styrie). Ces fontes sont au charbon de bois et fabriquées avec des minerais spathiques.

Pour déterminer la densité du métal de Bessemer, nos 35 et 36, on s'est servi d'une grosse pièce de fonte ; pour les nos 37 à 42, on a opéré sur des barres laminées, puis tournées en cylindres de 35 millimètres de long et de 18 millimètres de diamètre.

On a éliminé le carbone soit d'après la méthode modifiée de Berzélius, par le bichlorure de cuivre, soit par l'électrolyse d'après M. Weyl, ou par le chlore suivant la méthode de M. Woehler, puis on a brûlé ce carbone dans un courant d'oxygène.

M. Hahn a remarqué que par l'action du bichlorure de cuivre sur la fonte il se dégage de petites quantités d'acide carbonique. Avec un chlorure de cuivre exactement neutre, ce dégagement gazeux est insignifiant ; 8 grammes de fonte spéculaire n'ont donné, au bout de 15 jours, que 1 centimètre cube de gaz environ.

L'azote qui, suivant M. Frémy, serait un des éléments importants de la fonte et de l'acier, n'a pu être décelé dans aucune des différentes espèces de fontes ou d'acier soumises à l'analyse.

(*Tableaux.*)

NUMÉROS.		CARBONE total.	CARBONE combiné	GRAPHITE.	SILICIUM.	MANGANÈSE
1	Fonte spéculaire de Vordernberg provenant du haut-fourneau de M. le comte de Méran	4.19	4.19	»	0.02	»
2	Fonte spéculaire de Vordernberg, haut-fourneau de la ville de Léoben	4.22	4.22	»	0.02	»
3	Fonte spéculaire de Vordernberg, haut-fourn. de la même ville.	4.22	4.22	»	0.01	»
4	.... Id. .... id. .... id. .... id.	4.40	4.40	»	0.01	»
5	.... Id. .... id. .... id. .... id.	4.16	4.16	»	0.03	»
6	.... Id. .... id. haut-fourn. de M. Steyrer.........	4.24	4.24	»	0.15	»
7	.... Id. .... id. ... id. ... du même............	4.18	4.18	»	0.21	»
8	.... Id. .... id. ... id. du prince Schwarzenberg.	3.78	3.78	»	0.13	»
9	.... Id. .... id. ... id. du chevalier de Fridau....	4.08	4.08	»	0.43	»
10	.... id. .... id. ... id. du même, fondue au four à réverbère pour la *bessemériser*	3.68	3.68	»	0.18	»
11	Fonte spéculaire de Vordernberg, à très-grandes facettes......	4.15	4.15	»	0.26	»
12	.... Id. .... id. ..... du bord rayonné de la même pièce	4.19	4.19	»	0.25	»
13	Fonte spéculaire de Main-Weserhütte, au charbon de bois.....	4.11	4.11	»	0.49	5.92
14	.... Id. ...... de Saynerhütte, au coke................	4.29	4.08	0.21	1.17	9.81
15	Fonte blanche caverneuse, haut-fourn. du comte de Méran....	3.51	3.51	»	0.02	»
16	.... Id. .... crêpée, d'allure froide....................	2.36	2.36	»	0.05	»
17	.... Id. .... à petites cavernes, d'allure froide............	2.67	2.67	»	0.01	»
18	.... Id. .... à grandes cavernes........................	2.73	2.73	»	0.01	»
19	.... Id. .... à petites cavernes........................	3.29	3.29	»	0.04	»

20	Fonte dure, rayonnée, d'allure chaude	3.55	3.55	»	0.15	»
21	Id. blanche rayonnée	3.76	3.76	»	0.37	»
22	Id. dure blanche, allure en fonte spéculaire	3.94	3.94	»	0.37	»
23	Id. truitée, allure extra-chaude	3.23	0.36	2.87	0.66	»
24	Id. grise	3.49	0.48	3.01	0.53	»
25	Id. blanche dure, avec séparation de graphite, de Heft (en Carinthie)	4.64	4.20	0.44	0.64	1.87
26	Fonte grise, de Heft (Carinthie)	4.16	1.53	2.63	1.79	4.24
27	... id. ... de Rude (Croatie)	3.39	1.60	1.79	2.82	»
28	... Id. ... d'Edelsbach (basse Styrie), à grains fins	4.04	0.40	3.64	1.41	»
29	La même refondue pour être bessemérisée	3.42	0.94	2.48	0.88	»
30	Fonte grise au coke, de Gleator (Cumberland), propre à être bessemérisée	3.54	0.60	2.94	1.55	0.22
31	Fonte grise au coke, à gros grains, de Kladno (Bohême)	3.18	0.30	2.88	2.33	»
32	.... Id. ...... à grains fins, de Kladno	3.12	0.21	2.91	2.18	»
33	Fer de cubilot, de Kladno	2.86	0.25	2.61	1.89	»
34	Fonte au coke noire, structure lenticulaire, de Kladno	3.62	0.28	3.34	2.68	»
35	Acier Bessemer, de l'aciérie du Grazer-banhof, d'une fonte grise de Heft	0.60	0.60	»	0.008	Densité. 7.824
36	Le même, d'une fonte d'Edelsbach et d'une fonte spéculaire de Vordernberg	1.05	1.05	»	0.01	7.723
	Densité. — Dureté.					
37	Métal de Bessemer de Heft — 7.7913 — II	1.35	»	»	0.02	0.06
38	Id. — 7.8279 — III	1.15	»	»	traces.	»
39	Id. — 7.8476 — IV	0.85	»	»	0.02	»
40	Id. — 7.8562 — V	0.72	»	»	0.03	»
41	Id. — 7.8358 — VI	0.53	»	»	traces.	»
42	Id. — 7.8718 — VII	0.11	»	»	traces.	»

Sur la transformation des huiles minérales lourdes de lignite, de tourbe, de schistes bitumineux, de pétrole, etc., en huiles légères plus riches en hydrogène, par **M. H. WOHL** (1).

La plupart des fossiles bitumineux ne fournissent, même par la distillation la plus ménagée, qu'un goudron relativement pauvre en huiles légères très-hydrogénées, et dont la densité est inférieure à 0,800. Les huiles que fournit ce goudron, étant très-peu volatiles, peuvent être employées, sans aucun danger, pour l'éclairage; le plus fort rendement est de 45 à 48 p. %.

Dans les huiles de lignite, de tourbe, de pétrole et dans les autres huiles minérales, la teneur en carbone augmente avec la densité, mais la richesse en hydrogène diminue dans le même rapport.

De plus, les huiles lourdes sont moins fluides que les huiles legères, aussi sont-elles aspirées beaucoup plus difficilement par les mèches de coton.

Bien que les huiles lourdes, contenant beaucoup de carbone, brûlées dans des lampes spéciales possèdent un plus grand pouvoir éclairant, elles sont cependant moins employées pour l'éclairage que les huiles légères, et cela pour les raisons suivantes :

1° Les huiles légères ont un plus bel aspect; elles sont incolores, exemptes de créosote et ne se résinifient pas dans les mèches. Leur odeur un peu éthérée est aussi moins désagréable.

2° Ces huiles sont très-facilement pompées par les mèches; aussi dans une lampe alimentée par une huile légère, celle-ci brûle jusqu'à la dernière goutte et sans que la clarté diminue.

3° Les huiles légères, convenablement préparées, sont toujours exemptes de soufre, et par conséquent ne répandent pas, en brûlant, de l'acide sulfureux.

D'autre part, les huiles lourdes qui se trouvent dans le commerce présentent presque toujours les inconvénients suivants :

1° Leur aspect est moins beau et leur couleur plus jaune que celle des huiles légères; elles contiennent de la créosote; aussi leur odeur est-elle désagréable et très-pénétrante; les mèches qu'elles imbibent deviennent résineuses, et la flamme diminue rapidement d'intensité.

2° Comme elles sont moins fluides, la capillarité les fait monter plus difficilement dans les mèches; une lampe simple ne peut donc pas produire une lumière constante.

(1) Dingler, *Polytechnisches Journal*, t. CLXXVII, p. 58.

3° Par suite d'une fabrication défectueuse, ces huiles contiennent presque toujours du soufre, aussi dégagent-elles de l'acide sulfureux en brûlant.

Pour pouvoir être employées sans trop de désavantages, ces huiles lourdes devraient être brûlées dans des lampes spécialement construites, fournissant un courant d'air plus actif et plus fort, et dans lesquelles la hauteur d'aspiration de l'huile serait beaucoup plus petite.

Les huiles minérales, dont la densité varie entre 0,780 et 0,830, sont celles qui conviennent le mieux pour les lampes qu'on emploie actuellement. Les fabricants ont toujours cherché à produire autant que possible de ces huiles légères, et à convertir les huiles lourdes provenant de la fabrication du photogène en huiles moins denses et plus riches en hydrogène.

En ajoutant aux huiles lourdes des hydrocarbures très-légers, on peut arriver à produire un mélange dont la densité est égale à 0,800. Ces hydrocarbures légers se rencontrent dans les *essences de pétrole de Pensylvanie et du Canada* et dans les *huiles de Boghead*; la densité des premières varie entre 0,620 et 0,680, celle des dernières se trouve comprise entre 0,650 et 0,710.

Mais ces mélanges, excessivement inflammables, présentent de graves inconvénients.

Les huiles les plus volatiles brûlent plus rapidement que les autres, de sorte qu'il reste bientôt une huile trop épaisse et trop lourde pour que la mèche puisse encore l'aspirer. De plus, dans les premiers moments de la combustion, la flamme est très-fuligineuse et produit une grande quantité de noir de fumée, parce que l'huile légère, bouillant déjà entre 30 et 45°, fournit plus de vapeurs d'hydrocarbure que l'oxygène amené par le tirage ne peut en brûler.

Il est arrivé très-fréquemment que des lampes alimentées par de pareils mélanges ont fait explosion, surtout quand le réservoir d'huile n'était pas complétement rempli et que sa partie supérieure contenait un mélange d'air atmosphérique et de vapeurs d'huiles légères.

Dans la préparation de photogène au moyen du goudron de houilles de Boghead et des pétroles purifiés de Pensylvanie et du Canada, on débarrasse les huiles des essences légères, en y faisant passer un jet de vapeur d'eau. Les huiles purifiées de cette manière peuvent seules être livrées au commerce et employées sans danger; à cause de la grande inflammabilité des huiles légères qu'on en a ainsi séparées, il faut enlever celles-ci du lieu de fabrication aussi vite que possible et les placer dans un endroit bien frais. Même quand la température

ne dépasse pas 11° cent., elles filtrent très-fortement à travers les douves des tonneaux ; le local se remplit alors d'un mélange excessivement explosif, aussi ne doit-on y pénétrer qu'avec une lampe de sûreté de Davy.

Les emplois de ces essences légères sont jusqu'à présent encore très-restreints; elles ne servent guère que dans l'industrie du caoutchouc et des vernis. Elles paraissent peu propres à la fabrication des parfums et des matières colorantes, et même leur emploi pour le dégraissage des étoffes est assez limité, puisqu'elles ne dissolvent pas toutes les huiles résinifiées.

Le mélange des huiles lourdes avec les hydrocarbures légers ne donnant pas de résultats satisfaisants, on a cherché à enlever du carbone aux huiles lourdes et à produire par là une huile plus riche en hydrogène et plus légère. De nombreux essais ont été faits, mais les méthodes proposées étaient toutes plus ou moins sujettes à difficultés. Les meilleures étaient peut-être celles qui consistaient à distiller les huiles lourdes avec l'acide sulfurique concentré ou avec la soude caustique, ou bien à faire passer les vapeurs des hydrocarbures lourds sur de la chaux vive ou de la pierre ponce chauffée au rouge.

Mais lors même que les produits obtenus ne laissaient rien à désirer sous le rapport de la couleur, de l'odeur et de la densité, le rendement était trop faible et les opérations trop coûteuses pour qu'on pût songer à employer ces méthodes industriellement. Cependant ces travaux ont fourni à l'auteur plus d'une donnée sur la constitution de ces huiles et dont on pourra, peut-être, tirer plus tard un parti utile.

Des opérations faites en grand d'après les diverses méthodes que nous avons signalées, ont donné les résultats suivants :

I. — *Distillation des huiles lourdes de schistes bitumineux et de lignite avec l'acide sulfurique concentré.*

500 kilogrammes d'huiles lourdes d'une densité de 0,960, bien mélangés avec 25 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° B., furent soumis à la distillation dans un alambic en fonte. L'appareil réfrigérant consistait en un serpentin en plomb de 40 mètres de long et de 7 centimètres de diamètre.

En augmentant graduellement l'intensité du feu, la distillation a commencé bientôt avec un abondant dégagement d'acide sulfureux, et comme premier produit on a obtenu une quantité notable d'eau acide que surnageait une huile légère. Au bout de deux heures, le dégage-

ment d'acide sulfureux et de vapeur d'eau avait presque cessé ; il distillait des huiles presque incolores. Après 4 heures, on a observé un dégagement d'acide carbonique, d'oxyde de carbone, de gaz des marais et de gaz d'éclairage, ainsi que d'hydrogène sulfuré; enfin, après 6 heures, la distillation était terminée : on avait recueilli 315 kilogrammes de liquide dont 7 kilogrammes d'eau, rendue trouble et laiteuse par le soufre mis en liberté qu'elle tenait en suspension. Le résidu restant dans l'alambic pesait 99 kilogrammes et constituait une masse acide résineuse qui était devenue noire par suite d'une grande quantité de carbone mis en liberté.

Le liquide huileux, débarrassé de l'eau, fut traité par une solution de soude caustique, puis rectifié à l'aide d'un courant de vapeur. On recueillit 160 kilogrammes d'une huile incolore, possédant une odeur éthérée; sa densité était de 0,835 à 14° centigrades. Cette huile brûlait avec une belle flamme blanche, et la mèche ne se charbonnait que très-peu; cependant il se dégageait, pendant la combustion, des vapeurs sulfureuses.

Pour la débarrasser de l'acide sulfureux, on l'a traitée par une dissolution de chromate de potasse et d'acide sulfurique ; il s'est formé de l'oxyde de chrome, et l'huile, rectifiée une seconde fois, a brûlé alors avec une flamme blanche éblouissante et sans dégager la moindre vapeur sulfureuse. L'acide sulfureux avait passé à un degré d'oxydation plus élevé et avait été éliminé par la rectification.

Bien que ce procédé ait fourni des résultats satisfaisants quant à la qualité du produit, il ne pourrait être suivi industriellement, parce qu'il est trop coûteux et ne fournit que de trop faibles quantités d'huiles utilisables.

II. — *Distillation des huiles lourdes avec la soude caustique.*

A 500 kilogrammes d'une huile de 0,960 de pesanteur spécifique, on a mêlé intimement 5 p. $^0/_0$ d'une solution de soude caustique d'une densité de 1,72 (contenant 53,8 p. $^0/_0$ de soude). Le mélange a été chauffé avec précaution pour éviter un trop grand boursouflement.

Il a passé d'abord à la distillation une grande quantité d'eau provenant de la lessive de soude, et que surnageait seulement une petite quantité d'huile. Lorsque le dégagement de vapeur d'eau eut presque cessé, l'huile a commencé à distiller d'une manière continue et rapide; en même temps il s'est dégagé une grande quantité de gaz (surtout du gaz des marais et du gaz oléfiant).

Le liquide distillé, débarrassé de l'eau, pesait 437 kilogr.; le déchet, consistant en un résidu poisseux et en gaz dégagés, était donc de 63 kilogr.

L'huile a été traitée par les acides et par les alcalis; elle a perdu encore 31 kilogr. Lavée et purifiée, elle avait une densité de 0,905. En la rectifiant avec un jet de vapeur, on en a retiré 75 kilogr. d'une bonne huile incolore d'une densité de 0,830 qui brûlait avec une belle flamme blanche, sans résinifier ou charbonner les mèches et sans dégager d'acide sulfureux.

Cette méthode est encore moins avantageuse que la précédente.

III. — *Décomposition des vapeurs des huiles par la chaux incandescente.*

Dans une cornue en fonte, on a introduit 500 kilogr. de la même huile (densité = 0,960). Le dôme et le col furent recouverts de sable chaud pour éviter la condensation de l'huile dans les parties supérieures de la cornue; le col fut engagé dans un grand tube en fonte de 50 centimètres de diamètre et de 4 mètres de long, rempli de fragments de chaux vive et chauffé au rouge sombre. L'autre extrémité du tube communiquait avec un appareil réfrigérant dans lequel les vapeurs qui venaient de passer sur la chaux incandescente se condensaient. Pendant la distillation, il s'est dégagé une grande quantité de gaz inflammables (gaz des marais, gaz d'éclairage, oxyde de carbone, hydrogène, ainsi que de petites quantités d'acide carbonique et d'acétylène).

Le liquide recueilli était coloré en brun foncé et dégageait une forte deur de créosote; sa densité était de 0,925. On en a obtenu 410 kilogr.

Une seconde opération a fourni des résultats identiques. (Le résidu restant dans la cornue équivalait à 3 p. $^0/_0$.) La perte totale était de 17,55 p. $^0/_0$.

Le liquide, traité par les alcalis pour le débarrasser de la créosote, fut lavé, puis rectifié au bain de vapeur. On obtint finalement du photogène légèrement coloré en jaune d'une densité de 0,830 et parfaitement propre à l'éclairage.

Cette méthode est aussi trop coûteuse; on ne pourrait la suivre industriellement.

En faisant des essais semblables avec les huiles lourdes de pétrole du Canada et de Pensylvanie, l'auteur n'obtint pas de résultats plus avantageux sous le rapport pécuniaire.

La décomposition des huiles minérales lourdes de provenances diverses, au moyen de réactifs énergiques, ne donnant pas de résultats

satisfaisants, on a essayé de les décomposer par l'action d'une haute température.

La composition des hydrocarbures des huiles de schiste, de tourbe, etc., correspond, d'après les recherches les plus récentes, à celle du gaz des marais, c'est-à-dire que l'hydrogène dépasse toujours le carbone de telle manière que la combinaison renferme 2 atomes d'hydrogène de plus que de carbone. Ce sont donc de véritables homologues du gaz des marais, dont la formule générale est :

$$C^{2n}H^{2n+2},$$

ainsi qu'il résulte des récents et remarquables travaux de MM. J. Pelouze et A. Cahours (1).

Les hydrocarbures des huiles lourdes que ces chimistes parvinrent à isoler sont les suivants :

		Densité.	Point d'ébullition.
Hydrure de coccinyle	$C^{26}H^{28}$ ou $C^{26}H^{26} + H^2$	0,796	218°-220° C.
— de myristyle	$C^{28}H^{30}$ ou $C^{28}H^{28} + H^2$	0,809	236°-240°
— de bényle	$C^{30}H^{32}$ ou $C^{30}H^{30} + H^2$	0,825	258°-262°

Comme on peut le voir, ces formules ne diffèrent entre elles que par C^2H^2, c'est-à-dire que si de 2 atomes d'hydrure de bényle on retranche C^4H^4 (= 1 atome de gaz oléfiant), il reste 2 atomes d'hydrure de myristyle :

$$2(C^{30}H^{32}) - C^4H^4 = C^{56}H^{60} \quad \text{ou} \quad 2(C^{28}H^{30}).$$

On obtiendrait de la même manière l'hydrure de coccinyle au moyen de l'hydrure de myristyle, et il est clair que si, par l'action d'une température élevée sur une huile lourde, il ne se forme, comme produit de décomposition gazeux, que du gaz oléfiant, les produits liquides auront un point d'ébullition beaucoup inférieur et une densité plus faible.

En opérant sur 200 kilogr. d'huiles minérales américaines lourdes, dont le point d'ébullition était supérieur à 200°, l'auteur parvint, après de nombreuses rectifications, à préparer les trois hydrocarbures découverts par MM. Pelouze et Cahours dans un grand état de pureté et possédant les propriétés assignées à ces composés par ces chimistes.

La décomposition de ces hydrocarbures a été opérée dans des tubes chauffés au rouge et remplis en partie de tournure de fer pour obtenir une plus grande surface incandescente.

(1) *Comptes rendus*, t. LVI, p. 505 et LVII, p. 62; *Bulletin de la Soc. chimique*, t. V, p. 228 et 408.

Par une condensation opérée avec soin on a séparé les produits liquides, tandis que les gaz ont été recueillis dans un gazomètre.

Ce mélange gazeux se composait de

Acétylène	C^4H^2
Gaz oléfiant	C^4H^4
Gaz des marais	C^2H^4

et d'une faible quantité d'hydrogène et d'oxyde de carbone.

Le liquide recueilli pendant la décomposition de l'hydrure de bényle était d'un brun clair, d'une densité de 0,775, et correspondait à 75 p. $^0/_0$ environ de l'hydrocarbure employé. Purifié, sa densité n'était plus que de 0,755 ; il entrait en ébullition entre 155 et 160°.

L'analyse a donné les nombres :

C	83,985
H	15,945

Cettte composition correspond à l'hydrure de rutyle

$$C^{20}H^{22}.$$

Ainsi l'hydrure de bényle avait été converti en grande partie en hydrure de rutyle. En effet, si de l'hydrure de bényle on retranche 1 atome d'acétylène, 1 atome de gaz oléfiant et 1 atome de gaz des marais, on obtient la formule de l'hydrure de rutyle :

Hydrure de bényle		=	$C^{30}H^{32}$
1 atome d'acétylène	C^4H^2		
1 atome de gaz oléfiant	C^4H^4		
1 atome de gaz des marais	C^2H^4		
	$C^{10}H^{10}$	—	$C^{10}H^{10}$
Hydrure de rutyle			$C^{20}H^{22}$

Nous ne voulons pas dire par là que la décomposition se fait précisément de cette manière, sans qu'il puisse se former de produits intermédiaires.

Le résidu liquide de la rectification avait son point d'ébullition vers 240 ou 250° ; sa densité était comprise entre 0,820 et 0,825. Il paraît donc qu'il était formé en grande partie d'hydrure de bényle qui avait échappé à la décomposition.

L'hydrure de myristile, soumis au même traitement, fournit environ 70 p. $^0/_0$ de son poids de produits condensables (densité 0,765) et un volume de gaz à peu près égal à celui qu'avait donné l'hydrure de bényle.

Le liquide recueilli se composait en grande partie d'une huile

bouillant entre 135 et 140° qui, rectifiée et déshydratée sur du chlorure de calcium, puis analysée, a donné la composition moyenne

C	84,478
H	15,485
	99,963

Son point de fusion, sa densité et sa composition conduisent à le considérer comme de l'hydrure de pélargyle qui contient pour 100 parties

C	84,375
H	15,625

Le résidu de la rectification contenait beaucoup d'hydrure de myristyle qui avait échappé à la décomposition. Il paraissait aussi contenir de faibles quantités d'hydrure de rutyle.

Pendant ce traitement, l'hydrure de myristyle s'était probablement aussi transformé en hydrure de pélargyle par suite de la formation d'acétylène, de gaz oléfiant et de gaz des marais.

Hydrure de myristyle		=	$C^{28}H^{30}$
1 atome d'acétylène	C^4H^2		
1 atome de gaz oléfiant	C^4H^4		
1 atome de gaz des marais	C^2H^4		
	$C^{10}H^{10}$	—	$C^{10}H^{10}$
Hydrure de pélargyle			$C^{18}H^{20}$

De même l'hydrure de coccinyle, soumis à la décomposition, fournit en majeure partie de l'hydrure de capryle, dont la production peut s'expliquer de la même manière, en retranchant de sa formule 1 atome de chacun de ces trois corps gazeux.

Hydrure de coccinyle		=	$C^{26}H^{28}$
1 atome d'acétylène	C^4H^2		
1 atome de gaz oléfiant	C^4H^4		
1 atome de gaz des marais	C^2H^4		
	$C^{10}H^{10}$	—	$C^{10}H^{10}$
Hydrure de capryle			$C^{16}H^{18}$

Bien que ces faits ne nous donnent qu'une idée approximative du mode de décomposition des hydrocarbures lourds, ils prouvent néanmoins que ces huiles lourdes, soumises à une température rouge faible, fournissent par leur décomposition des produits plus légers. M. E. Kopp avait déjà attiré l'attention sur ce fait intéressant (1).

(1) E. Kopp : Sur les matières colorantes artificielles dérivées de l'aniline. (*Bullet. de la Soc. chimique*, nouv. sér., t. I, p. 205 [1864].)

On a essayé aussi de décomposer un mélange de ces hydrocarbures, tels qu'ils existent dans les huiles de schiste, de tourbe, etc. L'expérience a prouvé que plus le mélange contient d'huiles lourdes, plus il faut opérer à une température élevée.

IV. — *Décomposition, à une température élevée, des huiles lourdes obtenues comme résidus dans la fabrication du photogène.*

L'appareil employé pour cette décomposition consistait en une cornue en fonte, dont le col était relié avec un système de tubes plongeant dans un bain métallique (pour pouvoir mieux régler la chaleur); on a employé successivement des bains de plomb, de zinc et d'antimoine, mais à la fin on a dû recourir à l'emploi d'un bain de sable chauffé vers 500 ou 550°.

250 kilogr. d'huile lourde, de 0,995 de densité, furent introduits dans la cornue et distillés rapidement. Les produits liquides que l'on recueillit étaient peu colorés. L'analyse du mélange gazeux qui s'est dégagé y fit découvrir les corps suivants (1) :

Acétylène	C^4H^2
Gaz oléfiant	C^4H^4
Gaz des marais	C^2H^4
Hydrogène	H
Hydrogène sulfuré	HS
Oxyde de carbone	CO
Acide carbonique (traces)	CO^2

Le rendement, comme qualité et comme quantité, dépend beaucoup de la température de décomposition. A environ 500°, l'auteur obtint de 70 à 75 % d'un produit de 0,880 à 0,890 de densité, qu'on purifia au moyen d'une lessive de soude. Il se forma une grande quantité de phénate de soude; mais les huiles employées ne contenant pas d'acide phénique avant leur décomposition, cet acide avait dû prendre naissance pendant cette opération. Le liquide rectifié fournit finalement 35 kilog. de bon photogène de 0,815 de densité, et 5 kilog. d'une essence (densité 0,760) qu'on dut séparer à cause de son excessive inflammabilité.

(1) A la première vue il paraît surprenant que des hydrocarbures exempts d'oxygène puissent fournir par leur décomposition de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone. Cette anomalie s'explique cependant facilement si l'on considère que ces huiles sont généralement traitées à froid, après leur distillation, par l'acide sulfurique et par les alcalis, pour les décolorer et pour enlever la créosote; elles se saturent alors d'acide sulfureux, sulfurique ou hyposulfurique, qui forment des combinaisons définies avec différents hydrocarbures contenus dans ces huiles. E. K.

En modifiant le procédé de diverses manières, on n'obtint pas de meilleurs résultats : avec les huiles lourdes de pétrole ils ne furent pas plus satisfaisants. Aussi les fabricants qui extraient le photogène du lignite, de la tourbe et d'autres fossiles bitumineux, et qui ne peuvent pas parvenir à obtenir tout d'abord un goudron très-riche en photogène, font-ils mieux de purifier tout simplement leurs huiles lourdes et de les préparer pour qu'elles puissent servir comme huiles à graisser les machines ou les fuseaux des filatures, d'autant plus que la consommation de ces sortes d'huiles est presque illimitée.

Gravure en relief sur zinc et sur or, par M. BOETTGER (1).

L'auteur écrit avec une plume d'oie sur une feuille de zinc, décapée et polie, avec une solution composée de :

Chlorure sec de platine	1	partie.
Gomme arabique	1	—
Eau	12	—

Il se forme un dépôt de noir de platine ; on plonge aussitôt la feuille de zinc dans un bain de cyanure d'or et de potassium. Toute la plaque se recouvre d'une mince couche d'or ; si on la met ensuite dans l'acide azotique dilué, le zinc est attaqué malgré le dépôt d'or, excepté aux places où s'était déposé le noir de platine, c'est-à-dire correspondantes à l'écriture, qu'on obtient ainsi en relief.

Méthode pour essayer la pureté de l'arrow-root, par M. ALBERS (2)

Les granules de fécule de Maranta ou arrow-root ne se gonflent pas dans l'eau comme ceux de l'amidon et de la fécule de pomme de terre. C'est sur ce principe qu'est fondée la méthode de M. Albers.

On prend une partie de la fécule à essayer, on la mêle avec 3 parties d'une liqueur d'épreuve composée de 2 parties d'acide chlorhydrique à 1,120 de densité et de 1 partie d'eau distillée. On agite, à la température ordinaire, pendant environ 3 minutes, le mélange qui ne doit pas subir d'altération si l'arrow-root est pur.

L'amidon et la fécule de pomme de terre, traités de même, se prennent en une masse gélatineuse transparente, qui devient fluide et n'est autre chose que de la dextrine. Lorsqu'on a opéré sur un mélange, avec la liqueur d'épreuve, on laisse reposer pendant 2 ou

(1) *Les Mondes*, t. VIII, p. 552.

(2) *Bulletin de la Société d'encouragement*, t. XII, p. 308 ; *Archiv. der Pharmacie*, et Dingler's, *Polytechnisches Journal.*

3 heures; l'arrow-root qui se dépose est recueilli alors sur un filtre ; on lave bien, on sèche et on pèse.

Cette méthode peut constituer une sorte d'analyse quantitative approximativement exacte.

Huile d'horlogerie (1).

On a vu à la dernière exposition de Dublin une huile pour montres, appelée *oléine*, extraite de l'huile d'olive, parfaitement neutre et qui jouit de cette propriété remarquable que, soumise à l'action d'un mélange réfrigérant, elle devient visqueuse sans se solidifier et sans perdre sa transparence.

Il est à présumer que cette huile a été préparée par le procédé des fabricants suisses, qui exposent au froid un tonneau d'huile et soutirent le corps gras qui est resté liquide.

Étiquettes indélébiles (2).

On peut rendre indélébiles les étiquettes en papier en les recouvrant d'une couche d'albumine que l'on soumet à l'action de la vapeur pour la coaguler et séchant ensuite dans une étuve à 100°; on forme ainsi une sorte de vernis insoluble.

Matières tinctoriales extraites des minéraux et des végétaux, par M. CHEVREUL (3).

M. Chevreul a montré dans diverses séances de la Société impériale centrale d'Agriculture que la vivacité des couleurs dérivées du goudron de houille ne pouvait pas compenser l'avantage de la solidité des couleurs extraites des divers produits de la culture.

Il a ainsi, par sa grande autorité, relevé de leur découragement les cultivateurs de plantes tinctoriales.

Rouge de toluidine, par M. COUPIER (4).

La toluidine est, d'après l'auteur, le seul produit générateur du rouge, industriellement parlant; en effet, la toluidine, qui, en contact avec l'acide arsénique, supporte la même température que l'aniline sans se décomposer, quoique distillant à un point plus élevé,

(1) *Les Mondes*, t. VIII, p. 687.

(2) *Les Mondes*, t. VIII, p. 687.

(3) *Journal d'agriculture pratique*, p. 171 (1861), n° 16.

(4) *Moniteur scientifique*, p. 762, n° 208.

donne des rendements en rouge cristallisable de 45 à 50 %, en opérant avec une matière aux 95/100es pure.

L'auteur a constaté de plus que l'introduction de l'aniline dans la toluidine diminue les rendements d'une manière proportionnelle à la quantité d'aniline ajoutée, et, comme résultat final, on obtient 4 p. % de rouge avec une matière formée d'aniline pure mélangée de 5 p. % de son poids de toluidine.

M. Coupier ajoute à ces observations que le rouge de toluidine, traité par la toluidine dans les conditions ordinaires, donne un bleu d'une grande beauté et d'une épuration facile.

Des variations dans le rapport de la potasse à la soude à divers âges du blé et dans différentes parties de la plante,
par **M. Isidore PIERRE** (1).

L'auteur, qui a opéré sur les nœuds de la tige des plantes, les feuilles qui leur correspondent et les entre-nœuds qui les séparent, en comptant les nœuds de bas en haut, a obtenu les résultats suivants :

Rapport de la potasse à la soude.

	Nœuds		
	11 mai, avant l'épiage.	3 juin, pendant l'épiage.	25 juillet, au moment de la récolte.
1ers —	23,42	0,45	0,45
2es —	23,42	1,88	0,63
3es —	très-grand	8,60	0,81
4es —	»	17,26	3,10
5es —	»	5,85	2,90

	Entre-Nœuds		
	11 mai.	3 juin.	25 juillet.
1ers —	15,19	1,75	»
2es —	46,74	4,12	3,58
3es —	»	6,49	2,26
4es —	»	10,90	2,22
Partie supér. des tiges	»	19,87	2,45

	Feuilles				
	11 mai.	3 juin.	22 juin, fin de la floraison.	6 juillet, pendant le développement du grain.	12 juillet.
1res —	0,45	0,45	0,18	»	»
2es —	0,50	0,54	0,25	0,27	0,16
3es —	1,13	0,90	0,46	0,30	0,44
4es —	»	1,14	0,69	1,04	0,48
5es —	»	2,69	2,25	1,19	0,22

(1) *Comptes rendus*, t. LXI, p. 154 (1865).

De ces résultats, l'auteur conclut :

1° Que dans les diverses parties de la plante (nœuds, feuilles, entre-nœuds) le rapport de la potasse à la soude augmente, en général, d'une manière très-prononcée, lorsqu'on s'élève de la partie inférieure de la plante vers la partie supérieure.

2° Que dans les parties de même nom et de même rang ce rapport tend à diminuer d'une manière assez prononcée, à mesure qu'on s'avance vers l'époque de la maturité.

Culture de la garance dans les sables du littoral de l'Océan (1).

M. Aimé Raoulx a tenté la culture de la garance, avec tous les soins possibles, dans les dunes du département de la Charente-Inférieure. Les terrains sur lesquels il a expérimenté sont formés d'une couche de sable gris, très-peu riche en humus, qui repose sur un sable blanc, cru, très-profond et situé à 500 mètres du rivage.

Les résultats obtenus sont surprenants, puisque 1 are a produit 186 kilog. de racines fraîches, tandis que dans les meilleures terres le rendement ordinaire n'est que de 60 à 65 kilog.

M. Aimé Raoulx évalue à 187 fr. les dépenses qu'il faudrait faire annuellement pour la culture d'un hectare, lequel donnerait un produit d'une valeur de 2,604 fr., en prenant pour base le cours actuel des garances.

De l'influence de l'eau dans la production du lait, par M. DANCEL (2).

Une vache pleine ne demande pour boisson que 10 à 12 litres d'eau par jour, mais aussitôt après sa délivrance, elle demande 40 à 50 litres, et la production du lait est en proportion de l'eau qu'elle a bue sans rien changer à son alimentation solide.

Les vaches qui produisent le plus de lait en paissant dans les pâturages, sont celles qui vont le plus souvent à l'abreuvoir.

Les femmes qui allaitent leurs enfants sont souvent prises d'un besoin impérieux de boire qu'elles demandent à satisfaire tout de suite.

De ces faits, M. Dancel conclut que l'eau joue un rôle important dans l'acte de la sécrétion du lait. L'auteur arrive à donner le rendement et l'analyse des laits correspondant à une quantité déterminée du liquide ingéré.

(1) *Les Mondes*, t. VIII, p. 549.

(2) *Comptes rendus*, t. LXI, p. 243 (1865).

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE ET MÉDICALE.

Nouvelles observations sur la putréfaction des œufs, par M. DONNÉ (1).

L'auteur a soumis des œufs d'autruche, de poule, de pintade, etc., et même des œufs durs à la putréfaction, en les exposant à la chaleur solaire jusqu'à ce que le dégagement de gaz qui se produit soit près de faire éclater la coque, et il a constaté que cette décomposition ne donne lieu à aucun être organisé, vivant de la vie végétale ou de la vie animale. Bw.

Note au sujet du sang de rate, par MM. LEPLAT et JAILLARD (2).

On sait que la *fièvre charbonneuse* de la vache et du cheval est identique au *sang de rate* des moutons, puisque le *sang charbonneux* des bêtes bovines inoculé aux moutons leur communique le *sang de rate*, et inversement.

On croyait que les bactéridies, petits êtres microscopiques, avaient une influence directe sur la maladie du sang de rate, qui se caractérisait pour ainsi dire par leur présence, et devenait ainsi une maladie parasitaire. Mais les auteurs prouvent le contraire; ils ont inoculé du sang d'une vache morte du charbon et exempt de bactéridies, à une trentaine de lapins, qui sont tous morts avec les mêmes symptômes, sans que leur sang présentât une seule fois trace de bactéridies. MM. Leplat et Jaillard se croient donc autorisés à conclure :

1° Que l'affection charbonneuse n'est pas une maladie parasitaire;

2° Que la bactéridie est un épiphénomène de la maladie et ne peut en être considérée comme la cause. Bw.

Sur les propriétés de l'acide phénique et du phénol sodique, par M. BOBŒUF (3).

L'auteur signale les dangers de l'emploi de l'acide phénique pur pour les cautérisations, et de ses dissolutions aqueuses pour l'usage interne et externe. Ces dangers tiennent à ce que cet acide est très-caustique et qu'il est difficile d'en circonscrire l'application; de plus,

(1) *Comptes rendus*, t. LXI, p. 332 (1865).
(2) *Comptes rendus*, t. LXI, p. 298 (1865).
(3) *Comptes rendus*, t. LXI, p. 288 (1865).

ses dissolutions se modifient sous l'influence des variations de température.

M. Bobœuf propose de substituer le phénol sodique à l'acide phénique, dont il a toutes les propriétés bienfaisantes sans en avoir les inconvénients. Suivant lui, le phénol sodique guérit les brûlures sans inflammation ni suppuration; il prévient et arrête les épidémies (même le choléra), enfin il peut servir à combattre les affections purulentes de toute nature.

Action préservatrice du cuivre contre le choléra, par **M. BURQ** (1).

M. le docteur Burq rappelle qu'il a dit avoir guéri un grand nombre de personnes atteintes du choléra par l'emploi du cuivre à l'extérieur et à l'intérieur. Une enquête poursuivie par lui avec le plus grand soin lui avait démontré que les ouvriers travaillant le cuivre n'avaient jamais subi d'attaques de choléra (2).

Effet des injections coagulantes (3).

Un homme avait reçu dans le pli du bras un grain de plomb qui avait déterminé une tumeur grossissant de jour en jour. Pour la faire disparaître, on y injecta, à deux reprises différentes, 5 gouttes de perchlorure de fer. La première fois on eut un demi-succès, mais la seconde injection détermina le commencement de la gangrène sèche, qui envahit peu à peu toute la main sans grande souffrance; un cercle se dessina ensuite au niveau de l'articulation radio-carpienne, et comme cela avait lieu sans retentissement général, on attendit que cette délimitation fût complète; puis, lorsqu'il n'y eut plus que les ligaments articulés, on fit l'amputation sans effusion de sang, et un mois après le malade sortait guéri.

(1) *Comptes rendus*, t. LXI, p. 268 (1865).

(2) On a encore cité des exceptions dans un grand nombre d'industries, notamment dans celle où se développe du gaz ammoniacal. Bw.

(3) *Les Mondes*, t. VIII, p. 550.

CHIMIE PHOTOGRAPHIQUE.

Collodion sec au tannin; procédé de M. Paul GAILLARD.

M. Paul Gaillard a communiqué à la Société française de photographie un procédé de collodion sec au tannin dont voici le résumé :

Nettoyage parfait de la glace.

Pas de gélatinage.

Collodion.

Ether	70$^{c.c}$
Alcool à 40°	20
Solution sensibilisatrice	10
Coton poudre	1^{gr}

Solution sensibilisatrice.

Alcool	100^{gr}
Iodure d'ammonium	2
Iodure de cadmium	6
Bromure de cadmium	6

Ajouter au collodion de l'iode en paillettes pour lui donner la teinte de vin de Madère.

Bain sensibilisateur.

Eau distillée	100^{gr}
Azotate d'argent cristallisé	10
Acide acétique	10

La glace séjourne pendant 5 minutes dans ce bain; elle est ensuite plongée pendant 5 minutes également dans un bain d'eau distillée, trois bains d'eau ordinaire, lavée sous un filet d'eau et immergée dans la solution préservatrice suivante :

Préparer séparément :

1	Eau	300^{gr}
	Tannin	20
2	Eau	700
	Dextrine	50

et verser peu à peu en agitant la solution n° 1 dans la solution n° 2; ajouter 50 $^{c.c.}$ d'alcool et filtrer. Cette solution se conserve plusieurs mois.

Au sortir de ce bain, les glaces sont mises à sécher spontanément le long d'un mur.

Les glaces préparées ainsi se conservent au moins 6 mois et sont

assez sensibles pour permettre de faire un portrait à l'ombre en 30 secondes.

Le développement n'est guère plus long que celui d'une glace humide. M. Gaillard emploie :

Eau distillée	100gr
Acide pyrogallique	2,5
Acide acétique	5
Alcool	75

On additionne pour 100 centimètres cubes de 2 gouttes du mélange suivant :

Eau distillée	100
Azotate d'argent	7
Acide acétique	8

Cette solution se verse sur la glace préalablement mouillée à l'eau ordinaire. Pour renforcer, on ajoute plus d'acétonitrate lorsque les détails sont venus dans les ombres.

Collodion sec au tannin ; procédé de MM. TEISSEIRE et JACQUEMET (1)

Nettoyage des glaces.

Collodion.

Ether à 62°	66c.c
Alcool à 40°	33
Coton poudre	1gr,20
Iodure de cadmium	0,50
Iodure d'ammonium	0,50
Bromure de cadmium	0,25
Eau distillée	500c.c
Iode en paillettes	0gr,25

Bain d'argent.

Eau distillée	500c.c
Azotate d'argent	40gr
Acide acétique cristallisable	5

Sensibilisation et lavage des plaques. — Filtrer le collodion au papier. Immerger la glace collodionnée dans le bain d'argent, où elle doit demeurer environ 5 minutes. Ce bain doit être filtré avant la sensibilisation.

Passer ensuite la glace dans quatre bains au moins d'eau ordinaire et dans un bain d'eau distillée.

La glace doit séjourner dans les bains de lavage d'une demi-heure à trois quarts d'heure au moins.

(1) *Moniteur de la Photographie*, 1er août 1865.

Une fois que toutes les glaces sont sensibilisées et lavées, on vide le bain d'argent dans son flacon et on procède à l'application du tannin.

Application de la couche de tannin et séchage des plaques.

Eau distillée	200gr
Tannin	6

Cette solution doit être filtrée à plusieurs reprises jusqu'à complète transparence. On y ajoute alors 6 centimètres cubes d'alcool et on filtre de nouveau, mais sur un filtre neuf.

On prend alors deux verres à bec et on les remplit à moitié de la solution de tannin. On sort alors la glace de l'eau, et la prenant pardessous, à la main, et après l'avoir rincée sous un filet d'eau distillée, on verse le tannin du verre n° 1 comme on ferait avec du collodion. On laisse tomber les premières gouttes, qui entraînent l'eau, et on recueille le reste dans le verre; lorsque le tannin du verre n° 1 a été passé 2 ou 3 fois sur la glace, on prend le verre n° 2, et on en passe une couche que l'on reçoit dans le verre n° 1.

Dans la pratique (ainsi que M. Gaillard le conseille dans la note dont nous avons donné plus haut un résumé), nous avons toujours plongé la glace dans une cuvette contenant la solution de tannin; nous pensons que ce mode d'opérer, beaucoup plus simple que celui employé par MM. Teisseire et Jacquemet, doit, dans leur procédé, donner d'aussi bons résultats que dans ceux que nous avons employés.

Les glaces, passées au tannin, sont mises à sécher spontanément à l'abri de la lumière et de la poussière.

Exposition à la chambre noire. — L'exposition est 8 ou 10 fois plus longue que pour le collodion humide. Le procédé au tannin supporte très-bien un excès de pose d'un tiers et même de moitié.

Développement de l'image. — Les auteurs emploient le procédé de développement recommandé par M. le major Russel. Nous croyons, comme eux, utile de le rappeler ici.

Pour développer il faut :

1° Une cuvette en porcelaine pleine d'eau distillée;

2° Un flacon contenant la solution suivante :

Eau distillée	100gr
Azotate d'argent	3
Acide acétique cristallisable	3

Cette solution doit être parfaitement filtrée.

3° Un flacon d'acide acétique cristallisable;

4° Une solution filtrée d'acide pyrogallique, concentrée dans l'alcool, composée de :

Alcool	100c.c
Acide pyrogallique	20gr

5° Une solution d'acide pyrogallique servant au développement, composée de :

Eau distillée	200gr
Acide pyrogallique	1
Acide acétique cristallisable	10c.c

6° Un flacon de vernis à la benzine, composé de :

Benzine	100c.c
Gomme laque	7gr
Benjoin	7

7° Un pinceau;

8° Un verre à bec.

On prend alors la glace de la main gauche comme pour appliquer le tannin, et on en vernit les bords avec le vernis à la benzine n° 6. Ce vernis sèche presque immédiatement; on plonge alors la glace dans la cuvette d'eau distillé n° 1.

Lorsque la couche sensible est bien humectée, on place la glace sur une raquette ou pistolet à développer, et on verse dessus quelques centimètres cubes de la solution d'acide pyrogallique n° 5 additionnée de 5 à 6 gouttes d'acétonitrate d'argent n° 2. L'image commence à paraître au bout d'une minute au plus. Il peut alors se présenter trois cas.

Premier cas. — L'image apparaît dans tous ses détails, mais demeure faible, sans se voiler. C'est alors que la pose a été suffisante; il faut continuer à développer à l'acide pyrogallique en ajoutant de plus en plus d'acétonitrate.

Deuxième cas. — L'image n'apparaît que difficilement, ce qui indique un manque de pose. Ajouter dans le verre qui sert au développement 2 ou 3 gouttes de la solution concentrée d'acide pyrogallique n° 4 et une goutte d'acétonitrate n° 2. Agiter et verser sur la glace. L'image apparaît alors dans tous ses détails. Continuer le développement en ajoutant peu à peu de l'acétonitrate. On est presque toujours obligé d'employer ce mode de développement pour faire sortir les demi-teintes des verdures.

Troisième cas. — L'image vient trop rapidement et avec une tendance à un voile général. Il y a excès de pose. Ajouter au développement de l'acide acétique n° 3 et une certaine dose d'acétonitrate d'argent.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

LETTRE DE M. LE MINISTRE DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE

A M. LE PRÉSIDENT DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Monsieur le Président,

J'ai l'honneur de vous adresser :

1° Une ampliation de mon arrêté en date du 8 septembre courant, portant approbation du Règlement intérieur de la Société chimique de Paris;

2° Une expédition dudit Règlement dûment revêtue de mon approbation. Je n'ai pas besoin d'ajouter, Monsieur le Président, qu'aucune modification ne pourra y être introduite sans mon assentiment.

Agréez, etc.

Le Ministre de l'Instruction publique,

Signé : DURUY.

Paris, 8 septembre 1865.

RÈGLEMENT ADMINISTRATIF DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS (1).

CHAPITRE I

CONDITIONS D'ADMISSION.

ART. 1er. Les conditions à remplir pour devenir membre de la Société sont :

1° D'être présenté par deux membres qui auront adressé une demande signée;

(1) Nous avons déjà inséré les statuts de la Société, précédés du décret impérial reconnaissant la Société comme établissement d'utilité publique (*Bulletin*, nouv. sér., t. III, p. 3, 1865). (*Rédact.*)

2° D'obtenir à la séance suivante les suffrages de la majorité des membres présents. (Art. 4 des Statuts.)

2. Le diplôme délivré est signé par le Président, l'un des Secrétaires et le Trésorier, et porte le sceau de la Société.

Le Trésorier remet le diplôme après l'acquittement du droit d'admission, montant à 10 fr., et de la cotisation annuelle.

CHAPITRE II

TRAVAUX ET PUBLICATIONS DE LA SOCIÉTÉ.

Tenue des séances.

3. La Société se réunit deux fois par mois ; elle prend trois mois de vacances : août, septembre et octobre.

4. La première séance de janvier est consacrée spécialement aux élections pour le remplacement des membres sortant du bureau et du conseil.

5. Le tableau des jours de réunion est imprimé sur une carte adressée aux membres résidant à Paris.

Les membres sont convoqués à domicile pour les séances extraordinaires.

6. Pour assister aux séances, les personnes étrangères à la Société doivent être présentées, chaque fois, par un de ses membres.

7. La présence du Président ou d'un Vice-Président, assisté d'un des Secrétaires ou Vice-Secrétaires, suffit pour constituer le bureau à chaque séance.

8. En cas d'absence du Président ou des Vice-Présidents, le Trésorier, ou à son défaut l'Archiviste, occupe le fauteuil.

En cas d'absence de tous les membres du bureau, les fonctions de Président sont remplies par le plus âgé des membres du Conseil présents à la séance.

En cas d'absence des Secrétaires et Vice-Secrétaires, le Président du jour désigne un des membres du Conseil pour en remplir les fonctions.

9. Les procès-verbaux des séances sont rédigés dans l'intervalle d'une séance à l'autre.

Chaque séance commence par la lecture du procès-verbal de la séance précédente et de l'ordre du jour.

Le procès-verbal de la séance qui précède les vacances peut être soumis seulement à l'approbation du Conseil.

10. Les communications faites par les membres de la Société ont lieu dans l'ordre de leur inscription; les communications des personnes étrangères à la Société ont lieu après celles des membres, sauf les cas d'urgence qui seront appréciés par le Bureau.

Les membres qui auront fait des communications verbales ou pris part aux discussions, devront remettre des notes au Secrétaire pour la rédaction du procès-verbal.

11. Dans les séances ordinaires, on ne peut traiter aucune question relative à l'administration, à moins d'une demande du Conseil.

12. Toutes les observations relatives à l'administration sont adressées par écrit au Président, qui en réfère au Conseil à sa plus prochaine réunion.

Leçons.

13. La Société tient chaque année un certain nombre de séances, pouvant être publiques, dans lesquelles les auteurs de découvertes importantes seront appelés, sur l'invitation de la Société, à exposer avec détails leurs travaux, accompagnés des expériences que réclame un enseignement public.

14. Ces leçons pourront également comprendre l'exposé fait par des membres de la Société ou par des étrangers, de découvertes récentes se rattachant aux sciences chimiques et physiques, lors même que ces découvertes ne seraient pas l'œuvre personnelle des membres désignés pour ces communications.

15. Ces leçons pourront être imprimées.

Bulletin.

16. La Société, préoccupée des avantages qu'elle peut offrir à tous ses membres, a décidé que le Recueil intitulé : *Bulletin de la Société chimique*, qui rend compte des mémoires présentés à la Société ainsi que des travaux publiés en France et à l'Étranger, sera distribué gratuitement à tous les membres résidents ou non résidents, ainsi qu'aux membres honoraires.

17. La Société et les rédacteurs du *Bulletin* se réservent la faculté de proposer, s'il y a lieu, des modifications aux dispositions du précédent article en ce qui concerne ce Recueil.

Les conventions stipulées entre le Conseil de la Société et les Éditeurs chargés de la publication du *Bulletin* devront être soumises à l'approbation de la Société.

Réimpression des ouvrages anciens et publication des mémoires originaux.

18. La Société, voulant concourir aux progrès de la Chimie par tous les moyens compatibles avec son mode d'organisation, avisera aux moyens de publier successivement, et d'une manière aussi complète qu'il sera possible ou utile de le faire, les œuvres des anciens Chimistes français ou étrangers.

La Société se réserve la faculté de publier les mémoires originaux trop étendus pour paraître dans le *Bulletin*.

19. Les publications émanant de la Société sont délivrées gratuitement à tous les membres de la Société résidents ou non résidents, ainsi qu'aux membres honoraires.

CHAPITRE III

ADMINISTRATION DE LA SOCIÉTÉ.

20. Le Président sortant ne peut être immédiatement élu Vice-Président.

21. L'élection de chaque ordre de fonctionnaires a lieu au scrutin secret, sur un seul bulletin, et, s'il est nécessaire, au moyen de trois tours, dont le troisième est de ballotage. Dans le cas d'égalité de voix, le plus âgé l'emporte.

22. L'élection du Président seule donne lieu au vote de tous les membres résidents ou non résidents. Tout membre qui ne peut assister à la réunion électorale est invité à envoyer au Secrétaire, avant la première séance de janvier, son suffrage individuel dans un bulletin cacheté et enfermé dans une lettre signée de lui.

Ce bulletin ne peut être ouvert qu'au moment du dépouillement du scrutin.

23. L'un des Secrétaires est particulièrement élu pour correspondre avec l'étranger.

24. Les Secrétaires, ou à leur défaut les Vice-Secrétaires, rédigent les procès-verbaux des séances de la Société et des séances du Conseil. Les Secrétaires dirigent la publication du Bulletin et l'impression des mémoires et communications, sous la surveillance d'une Commission d'impression composée de quatre membres, dont ils font nécessairement partie.

25. Sous la direction du Président, les Secrétaires sont chargés de la correspondance pour ce qui concerne les travaux et les affaires de la Société autres que les affaires de finances; ils convoquent la Société, le Conseil et les Commissions quand il y a lieu, et préparent les ordres du jour.

26. La Société forme une bibliothèque et échange ses publications contre les journaux de chimie pure et appliquée, publiés en France et à l'Étranger.

27. L'Archiviste est chargé de la garde des archives de la Société ; il en dresse un inventaire.

Il a sous sa direction la bibliothèque ; il dresse le catalogue des livres et brochures imprimés, et tient un registre des manuscrits envoyés.

Enfin il a sous sa garde tous les documents et titres appartenant à la Société.

28. Les Secrétaires ont seuls le droit d'emporter des livres de la bibliothèque hors du local de la Société; ils laissent dans ce cas un reçu sur le registre de l'Archiviste, et doivent les rapporter dans la quinzaine.

29. Le Trésorier est chargé du recouvrement des sommes dues à la Société et des sommes provenant de legs et donations.

30. Il tient un registre des recettes et dépenses, que tous les membres ont le droit de consulter.

31. Le Trésorier ne peut faire aucun emploi extraordinaire des fonds de la Société sans une délibération spéciale du Conseil.

Conseil et commissions.

32. Le Président convoque le Conseil toutes les fois que les affaires de la Société le réclament.

33. Il suffit d'une demande motivée signée par trois membres du Conseil et adressée au Président, pour qu'une convocation du Conseil soit obligatoire.

34. A chaque séance du Conseil les membres signent un registre de présence préparé à cet effet.

35. Tout membre du Conseil qui n'y assiste pas pendant trois séances consécutives est censé démissionnaire.

Après avoir été averti, il est remplacé, s'il ne présente pas des excuses valables.

36. Il faut au moins sept membres présents pour prendre des décisions en Conseil.

37. Sur la proposition de trois membres, le vote peut avoir lieu au scrutin secret.

38. Sur la demande de trois membres, il peut être fait appel à la Société des décisions qui n'auraient pas été prises aux deux tiers des voix au sein du Conseil.

39. Les procès-verbaux des séances du Conseil doivent être transcrits sur un registre coté et parafé par le Secrétaire; ils doivent être signés par le Président et le Secrétaire qui a tenu la plume; les renvois doivent être parafés, et les mots rayés approuvés.

40. Le Conseil se réunit dans la dernière quinzaine de décembre pour examiner l'état des affaires de la Société, nommer la Commission de comptabilité chargée de vérifier la gestion du Trésorier, et la Commission des archives chargée de vérifier celle de l'Archiviste.

41. Ces deux Commissions ne peuvent être composées de moins de trois membres; elles font leur rapport dans la première séance de janvier.

42. Le Conseil désigne annuellement, à la même époque, les membres qui, adjoints aux deux Secrétaires, complètent la Commission permanente d'impression, pour la publication du Bulletin et l'insertion des notes et mémoires des membres de la Société.

Cette Commission veille à ce qu'il ne s'introduise dans les publications rien d'étranger à la science.

43. Les membres élus de la Commission d'impression sont nommés pour trois ans.

Les membres de la Commission d'impression peuvent être pris indistinctement dans la Société ou dans le Conseil.

44. Tout membre d'une Commission qui n'a pas assisté pendant trois

séances consécutives à ses réunions est censé démissionnaire. Après avoir été averti, il est remplacé s'il ne présente pas des excuses valables.

CHAPITRE IV

PROPRIÉTÉS, REVENUS ET DÉPENSES DE LA SOCIÉTÉ.

45. Les versements des membres résidents et non résidents se composent :

1° Du droit d'admission montant à 10 fr.;

2° De la cotisation annuelle.

46. Pour les membres résidents, cette cotisation annuelle s'élève à 36 fr. payables d'avance; elle se compose de deux parties : l'une fixe s'élevant à 16 fr.; l'autre éventuelle, payable en jetons de présence, en totalité ou en partie.

47. Cette disposition est applicable aux membres résidents seulement.

48. Les membres résidents auront droit à chaque séance à un jeton de présence de la valeur de 1 fr.

49. Les nouveaux membres doivent payer la totalité de la cotisation fixe, quelle que soit l'époque de leur admission et ce qui reste à courir de la cotisation éventuelle.

50. Pour les membres non résidents, la cotisation annuelle est de 20 fr., payables d'avance.

51. Les membres non résidents n'ont pas droit aux jetons de présence.

52. Les publications ne seront adressées qu'après le versement de la cotisation annuelle.

53. Tout membre qui n'aura pas acquitté les cotisations d'une année sera, après avertissement préalable du Trésorier, considéré comme démissionnaire et rayé de la liste des membres.

54. La cotisation annuelle peut, au choix de chaque membre, être remplacée par une somme de 300 fr. une fois payée.

55. Ce versement confère le titre de *sociétaire perpétuel*.

56. Les dons faits à la Société sont inscrits au Bulletin des séances avec le nom des donateurs.

57. Les dépenses sont divisées en ordinaires et extraordinaires.

Les dépenses ordinaires se composent de frais de bureau et d'imprimés, ports de lettres, frais d'entretien, loyer du local, appointements des employés.

Les dépenses extraordinaires sont votées par la Société sur la proposition du Conseil.

58. La Société se charge de l'envoi gratuit des publications, de l'affranchissement des lettres ou avis imprimés.

59. La Société ne s'engage jamais dans aucune dépense excédant son avoir.

CHAPITRE V

RÉVISION DES STATUTS CONSTITUTIFS OU DU RÈGLEMENT ADMINISTRATIF.

60. Toute proposition de révision des Statuts constitutifs ou du Règlement administratif ne pourra être prise en considération que si elle est signée collectivement par vingt membres.

61. Le Président fera, dans ce cas, procéder à un scrutin pour la nomination d'une commission de révision, qui sera composée de quatre membres du Conseil et de trois membres pris en dehors.

62. La discussion du projet exigera la présence de la moitié plus un des membres résidant à Paris.

Tous les membres sont convoqués par lettres spéciales.

63. Si le nombre ci-dessus n'est pas atteint, la discussion aura lieu dans la séance suivante, quel que soit le nombre des membres présents.

64. Toutefois les changements proposés ne pourront avoir lieu qu'à la suite d'un *décret* en ce qui concerne les Statuts et par *arrêté ministériel* en ce qui concerne le Règlement administratif.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Les potasses et les soudes de Stassfurt (Prusse), par M. L. JOULIN
— Troisième partie (1). —

III

LA FABRICATION DES SELS DE SOUDE A STASSFURT.

1. *Fabrication du sulfate de soude.*

On sait depuis longtemps qu'en refroidissant une dissolution contenant du sulfate de magnésie et du chlorure de sodium, il se produit des cristaux de sulfate de soude à 10 équiv. d'eau ou *Glaubersalz*, tandis que l'eau-mère retient du chlorure de magnésium ; cette double décomposition, qui commence à 6° C. au-dessus de 0, se fait surtout à une température inférieure à 0°. La présence du sel marin diminuant considérablement la solubilité du sulfate de soude dans l'eau ordinaire ou dans l'eau contenant un excès de chlorure de magnésium, on profite de cette propriété pour augmenter le dépôt du sulfate de soude ; il résulte, en effet, du tableau placé en note (2), qu'à la température de — 10° C., la proportion la plus favorable des deux sels est :

	Equiv.		Poids.	P. 100.
Bittersalz ($MgO,SO^3 + 7HO$)	1,0	—	123k,10 (correspondant à 69k,10 $MgO,SO^3 + HO$)	55
Chlorure de sodium (NaCl)	1,7	—	99k,33	45

(1) Voir les premières parties dans ce *Bulletin*, t. III, p. 323 et 401 (1865).

(2) *Quantités de Glaubersalz qui se déposent à la température de — 10° C. dans différentes dissolutions de sel marin et de bittersalz.*

(Tableau dressé à la saline Girand, en Camargue.)

Numéros	Composition du mélange salin — Poids du Bittersalz ($MgO,SO^3 + 7HO$)	Sel marin (NaCl)	Mélange salin	Quantités de Glaubersalz ($NaOSO^3 + 10HO$) qui se déposent — kilog.	p. %	Quantités des sels qui restent dans les eaux-mères — Glaubersalz	Sel marin	Chlorure de magnésium	Poids total	1 équiv. de Bittersalz dissous avec Sel marin	donne lieu à Glaubersalz déposé	perdu	Excès de sel marin dans les eaux-mères
	k.	k.	k.			k.	k.	k.	k.	équiv.	équiv.	équiv.	équiv.
1	100	47.6	147.6	91.2	70	30.8	»	37.5	77.3	1.00	0.70	0.30	»
2	100	52.3	152.3	102.0	78	29.0	4.7	37.5	71.2	1.10	0.78	0.22	0.10
3	100	81.0	181.0	115.0	88	16.0	33.4	37.5	90.9	1.70	0.88	0.12	0.70
4	100	89.0	189.0	117.1	89	13.9	41.4	37.5	92.8	1.87	0.89	0.11	0.87
5	100	100.0	200.0	118.0	90	13.0	52.4	37.5	103.0	2.10	0.90	0.10	1.10

La perte en sulfate de soude est encore de 12 p. $^0/_0$; mais un plus grand excès de sel marin aurait l'inconvénient de rendre le mélange salin plus difficilement soluble dans l'eau, et il faudrait une plus grande quantité de lessive, ce qui retarderait le refroidissement et diminuerait la production. La première application industrielle de cette propriété chimique a été faite, il y a plus de vingt ans, par M. Balard, dans le traitement des eaux-mères des marais salants; en été, les eaux-mères de sel marin, évaporées de nouveau, abandonnent un *sel mixte* composé de chlorure de sodium et de bittersalz; ce sel, dissous en hiver et exposé pendant les nuits de gelée au refroidissement naturel sur des tables salantes, laisse déposer du sulfate de soude. Le climat du midi de la France, qui ne compte chaque hiver qu'un très-peti nombre de nuits de gelée, oblige à recourir à de très-grandes surfaces de refroidissement, et c'est en partie pour s'affranchir de cette condition défavorable que M. Merle a introduit, il y a quelques années, à la saline Giraud, en Camargue, les machines réfrigérantes Carré; les eaux-mères, au fur et à mesure de leur production, sont soumises à l'action du froid artificiel et donnent naissance à du sulfate de soude.

Ceci posé, on a pu voir par tout ce qui précède que l'industrie de Stassfurt a à sa disposition, soit dans les produits accessoires de la fabrication du chlorure de potassium, soit dans certaines parties du gisement salin, des mélanges de chlorure de sodium et de sulfate de magnésie qui se rapprochent de la proportion favorable indiquée plus haut, et qui ne diffèrent du sel mixte retiré des eaux-mères que par le nombre d'équivalents d'eau contenus dans le sulfate de magnésie, 1 au lieu de 7; mais on sait, qu'en présence de l'air, la kiesérite se transforme en bittersalz, et l'analogie des deux mélanges salins peut être considérée comme complète. Stassfurt se trouvait donc destiné à devenir le siége d'une fabrication de sulfate de soude, au moyen de l'action du froid sur des dissolutions de chlorure de sodium et de sulfate de magnésie. Cette fabrication ne date cependant que de l'hiver 1864-65; à la fin de 1863, la fabrication du chlorure de potassium étant devenue peu rémunératrice, les industriels durent chercher à utiliser le mieux possible tous leurs produits accessoires; un ingénieur des mines de Berlin, M. Althans, fut envoyé, au mois de février 1864, dans le midi de la France, afin d'y étudier les deux procédés de traitement des eaux-mères, et le mémoire qu'il publia au mois de juillet suivant (travail auquel nous ferons quelques emprunts), servit de guide aux industriels de Stassfurt pour l'installation de la fabrication de sulfate de soude.

Matières premières. — Jusqu'ici on s'est exclusivement servi des résidus de la dissolution du *kalisalz* qui forment autour des usines des amas très-embarrassants. Nous avons déjà donné la composition moyenne de ces résidus ; ils renferment en général :

20	à	30	p. %	kiesérite
60	—	75	—	sel gemme et eau
10	—	15	—	substances insolubles,

et offrent un mélange très-favorable pour la préparation du sulfate de soude. En comptant sur une moyenne de 25 p. % de kiesérite, on peut calculer la quantité nécessaire pour faire 100 kil. de sulfate de soude calciné ; d'après les équivalents, 100 kil. $MgO,SO^3 + HO$ doivent donner, en tenant compte de la perte de 12 p. % à — 10° C., 203 kil. Glaubersalz ou 90 kil. sulfate de soude calciné ; 100 kil. de résidus donneraient donc 51 kil. Glaubersalz, ou 22 kil. sulfate de soude calciné, et 100 kil. de sulfate de soude calciné exigeraient 454 kil. de matières premières. Ces résidus se sont vendus dans le courant de l'année dernière 0fr,45 les 100 kil.

Fabrication du sulfate de soude. — Les résidus des fabriques de chlorure de potassium sont d'abord disposés en grandes couches et exposés à l'air pendant un temps suffisant pour que les différents sels puissent ensuite se dissoudre proportionnellement. La dissolution se fait à l'eau tiède ou à la vapeur dans des cuves à agitateurs. Puis les lessives sont exposées pendant les nuits de gelée sur des tables salantes bétonnées, qui reçoivent une hauteur de liquide de 10 centim. La première nuit on obtient un dépôt de Glaubersalz de 3 ou 4 centim. ; les eaux surnageantes sont abandonnées comme étant sans valeur, et l'on fait arriver sur le dépôt salin une nouvelle quantité de lessives ; on continue ainsi jusqu'à ce que l'on ait un dépôt de 10 centim. de hauteur, et c'est alors qu'on récolte le sel. Chaque nuit de gelée, on obtient en moyenne 30 kil. Glaubersalz, soit 13 kil. sulfate de soude calciné, par mètre carré. Le sulfate de soude brut ainsi recueilli est mis à cristalliser, et fournit un sel très-pur que l'on calcine ensuite.

Prix de revient. — Le prix de revient des 100 kil. de sulfate de soude calciné peut s'évaluer de la manière suivante :

Intérêt et amortissement du capital d'établissement d'un système de tables salantes répondant à une fabrication annuelle de 2,000,000 kil.	0fr,70
454 kil. matières premières à 0fr,45	2fr,05
Main-d'œuvre et combustible nécessaires pour la dissolution des matières premières, la récolte du sel et la calcination	2fr,75
	5fr,50

Si l'on rapproche ce chiffre des prix auxquels le sulfate de soude s'est vendu à Stassfurt, 2fr,20 les 100 kil. sulfate de soude cristallisé brut,
— 7fr,50 — — calciné,
on voit que le fabricant retire un bénéfice net de 2 fr., ce qui peut améliorer notablement les conditions aujourd'hui peu favorables de la fabrication du chlorure de potassium.

Quantités fabriquées. — L'hiver dernier il n'a été fabriqué à Stassfurt que 2,500,000 kil. de Glaubersalz, soit 1,100,000 kil. environ de sulfate de soude calciné. La plus grande partie de ce produit a été employée par les fabriques de soude artificielle de Magdebourg et de Berlin; le reste a servi à préparer (par un procédé dont nous avons parlé précédemment) du sulfate de potasse impur. Les dispositions qui ont été prises cette année font prévoir qu'il sera fabriqué à Stassfurt 5,000,000 kil. de sulfate de soude calciné pendant l'hiver qui va venir.

2. — *Conditions de la fabrication du sulfate de soude dans le midi de la France et à Stassfurt.*

La fabrication du sulfate de soude par le refroidissement de dissolutions contenant du chlorure de sodium et du sulfate de magnésie se trouvant localisée dans le midi de la France et à Stassfurt, il est intéressant de comparer les conditions dans lesquelles cette industrie est placée dans les deux pays, aussi bien sous le rapport de la quantité des matières premières qu'au point de vue des variations que la différence de climat et des prix de la main-d'œuvre et du combustible peut amener dans le prix de revient. Jusqu'ici on n'a employé à Stassfurt que le froid naturel, mais comme on a utilisé depuis quelques années le froid artificiel dans une saline du midi de la France, nous dirons quelques mots des conditions que ce procédé de fabrication rencontrerait à Stassfurt, s'il venait à y être introduit.

Quantités de matières premières. — Dans le midi de la France la fabrication du sulfate de soude naturel se trouve limitée par la production du sel marin; d'après les expériences de M. Merle, une récolte du 1,000 kil. de sel marin pourrait donner 92 kil. de sulfate de soude calciné, et, par conséquent, les 300,000,000 kil. de sel marin récoltés sur le littoral de la Méditerranée répondraient à une production de 27,500,000 kil. de sulfate de soude calciné. Nous devons cependant ajouter qu'il n'en a pas été fabriqué plus de 2,000,000 kil. en 1864.

A Stassfurt au contraire, l'industrie dispose de plusieurs sources beaucoup plus abondantes de matières premières. Ce sont d'abord les résidus des fabriques de chlorure de potassium utilisés l'hiver dernier; le poids de ces résidus étant le 1/3 de celui des sels bruts traités, on a dû, en 1864, en recueillir 38,000,000 kil., qui, d'après les chiffres cités plus haut, correspondent à 9,000,000 kil. sulfate de soude calciné. Les rebuts de l'exploitation du kalisalz désignés sous les noms de *kieséritsalz* et *kieséritige steinsalz*, trop pauvres en chlorure de potassium (4 à 5 p. $^0/_0$) pour être traités comme le kalisalz, offrent également un mélange favorable à la préparation du sulfate de soude; ils ont en effet pour composition moyenne :

Sel gemme	60
Kiesérite	20
Carnallite	15
Eau, chlorure de magnésium, corps insolubles	5

D'après un calcul précédent, 100 kil. de ces matières pourraient donner 18 kil. Glaubersalz calciné, et il en faudrait 550 kil. pour faire 100 kil. de sulfate de soude. Si l'on se rappelle que le poids des minéraux de rebut s'élève au 1/3 du poids des sels abattus, l'exploitation de 1864 en aurait donné 60,000,000 kil. qui correspondent à une production de 11,000,000 kil. de sulfate de soude calciné; du reste, ces minéraux, actuellement abandonnés dans la mine comme n'ayant pas de valeur, s'obtiendraient aux seuls frais de chargement et d'extraction, et l'on peut avancer qu'avec ces sels le prix des matières nécessaires pour faire 100 kil. de sulfate de soude n'excéderait pas ce qu'il est en employant les résidus de la dissolution du kalisalz. Nous dirons enfin que l'exploitation de la puissante région de la kiesérite fournirait des quantités inépuisables de mélanges salins propres à la fabrication du sulfate de soude.

Froid naturel. — *Influence de la différence des deux climats.* — Si le climat du midi de la France est favorable en été au dépôt du sel mixte, il l'est beaucoup moins en hiver pour la préparation du sulfate de soude, parce que la température ne descend que très-rarement à un petit nombre de degrés au-dessous de zéro. A la saline de Berre, par exemple, où l'on suit l'ancien procédé do M. Balard, la température des gelées nocturnes ne dépasse pas ordinairement — 2° C., et à cette température, la réaction s'opère moins bien qu'à la température de — 10° que l'on atteint à Stassfurt; c'est du reste ce qui ressort du tableau suivant, dû à M. Bischof :

Dans une dissolution de			Sur 100 kil. de Glaubersalz formés, il se dépose, à		
Bittersalz. Equiv.		Chlorure de sodium. Equiv.	— 2°.		— 10°.
1,0	—	3,33	78 kil.	—	93 kil.
1,0	—	1,75	75	—	89
1,8	—	1,16	60	—	80
1,0	—	0,75	48	—	75

Ensuite, on ne compte habituellement à Berre que 2 nuits de gelée par hiver, et les journées ne sont pas assez froides pour que le sulfate de soude puisse se former; tandis qu'à Stassfurt il y a 30 nuits de gelée, et la température des journées est telle que l'on peut en utiliser une partie. Il en résulte qu'à Stassfurt on obtient 15 à 20 fois plus de sulfate de soude qu'à Berre avec la même surface de refroidissement, ou la même quantité de sel avec une surface 15 à 20 fois moindre.

Influence de la différence de valeur du terrain et du prix de la main-d'œuvre et du combustible. — La valeur du terrain sur lequel sont établies les tables salantes est notablement plus grande à Stassfurt que dans les contrées où se trouvent les marais salants; mais il faut observer, qu'à cause du plus grand refroidissement, un seul gradin de tables est suffisant à Stassfurt, tandis qu'à Berre les lessives séjournent successivement sur trois tables, et que la surface de refroidissement nécessaire est de cette façon réduite de moitié. Ainsi, en supposant un dépôt de 30 kil. de Glaubersalz par nuit et par mètre carré, il ne faudrait, pour obtenir les 9,000,000 kil. contenus dans les résidus de la dissolution du kalisalz, qu'une surface effective de refroidissement de 23,000 m. q., soit 30,000 m. q., si l'on tient compte des chemins, places, réservoirs, etc.

Ajoutons qu'à Stassfurt, le prix des journées varie de 2 fr. à 2fr,50, tandis qu'il est de 3fr,50 et 4 fr. dans le midi de la France, et que la portion du prix de revient relative à la main-d'œuvre est ainsi diminuée dans le rapport de 5 à 8. Enfin, le combustible est également moins cher; la houille coûte de 2fr,50 à 3 fr. les 100 kil. à Berre, tandis que la quantité caloriquement équivalente de lignite ne revient à Stassfurt qu'à 1fr,25.

Froid artificiel. — L'application du froid artificiel à la préparation du sulfate de soude au moyen des eaux-mères des marais salants, est trop connue pour que nous rappelions ici les principes sur lesquels elle repose. Nous dirons seulement que tandis que dans le midi de la France, les lessives doivent être refroidies en moyenne de + 15° à — 17° C. = 32°, le refroidissement ne serait que de + 10°

à — 17° C. = 27° à Stassfurt. Or, on sait que la formation du sulfate de soude n'exige qu'une faible partie du froid produit, qui sert surtout à refroidir les eaux-mères et à neutraliser les effets du rayonnement extérieur; on sait aussi que la machine marche d'autant mieux que l'eau du liquéfacteur et du régénérateur est plus froide, et l'on peut dire que, par le seul fait de la différence de climat, l'opération se ferait plus facilement à Stassfurt dans le rapport de 32 à 27. On vient du reste de voir que le prix du combustible n'est que la moitié de ce qu'il est dans le midi de la France, et il en résulte que la portion du prix de revient relative au combustible se trouverait diminuée dans le rapport de 32 × 2 à 27 = 2,30. Enfin nous avons déjà dit que la dépense de la main-d'œuvre ne serait que les 5/8[es] de ce qu'elle est à la saline Giraud.

(La fin au prochain numéro.)

Mémoire sur l'utilisation et la dénaturation des résidus de la fabrication du chlorure de chaux et de la soude artificielle;
par M. E. KOPP.

Dans une grande manufacture de produits chimiques, basée sur la fabrication de l'acide sulfurique, du sulfate de soude, du sel de soude caustique et carbonaté et du chlorure de chaux, la question des résidus est de la plus haute importance. En effet, en supposant que tout l'acide hydrochlorique produit soit utilisé pour la fabrication du chlorure de chaux, ces résidus représentent chaque jour des milliers de litres de solutions acides de chlorures de manganèse et de fer et des milliers de kilogrammes d'un mélange de sulfure de calcium, de chaux et de carbonate de chaux.

Que faire de ces résidus, surtout des résidus liquides, qui, lorsqu'ils imprègnent le sol ou se mélangent aux cours d'eau, y produisent des effets très-nuisibles et excitent des réclamations et des plaintes aussi vives que légitimes? Il faut nécessairement recourir à leur dénaturation pour les rendre inoffensifs. Mais en y procédant par voie directe, ce sont des opérations non-seulement très-gênantes, mais encore très-dispendieuses. Le grand nombre de propositions déjà faites à cet égard démontre combien la question est urgente et en même temps combien les solutions satisfaisantes sont difficiles à trouver: M. A. W. Hofmann en a énuméré un certain nombre dans son remarquable rapport sur les produits chimiques de l'Exposition de Londres en 1862.

Comme il l'a fait observer avec raison, la plupart des procédés pro-

posés ne peuvent avoir pour résultat que l'utilisation d'une bien minime proportion de ces résidus.

Cela est surtout vrai pour la charrée ou le marc de soude, c'est-à-dire le résidu de la lixiviation de la soude brute. On a proposé de faire disparaître ce résidu en le traitant par l'acide hydrochlorique, de brûler l'hydrogène sulfuré dégagé pour le transformer en acide sulfureux, et ce dernier en acide sulfurique, et de laisser écouler le chlorure de calcium neutre, comparativement inoffensif.

Mais il est facile de démontrer que, même en affectant à cet usage tout l'acide hydrochlorique produit dans la fabrique, on ne pourrait traiter que la moitié de la charrée de soude. En effet, prenons une quantité donnée de sel marin ClNa, qu'on transforme par l'acide sulfurique en sulfate; en supposant qu'aucune trace de gaz HCl ne soit perdue, on obtiendra SO^3, NaO et HCl. Le sulfate de soude sert ensuite à la fabrication de la soude brute, qui, lixiviée, fournit le sel de soude.

Si le résidu de la lixiviation était simplement du sulfure de calcium SCa, on voit déjà qu'il faudrait absolument tout l'acide hydrochlorique recueilli pour le décomposer en HS et ClCa. Mais ce résidu est loin d'être du sulfure de calcium pur, il renferme sur 2 éq. de SCa, non-seulement 1 équiv. de chaux vive CaO, mais encore une très-forte proportion de carbonate de chaux. Ces deux matières intimement mélangées ou combinées à CaS exigeraient donc au moins autant d'acide hydrochlorique que le sulfure de calcium en réclame à lui seul : de manière qu'en définitive, pour faire disparaître la charrée de soude, il faudrait au moins le double de tout l'acide hydrochlorique que la fabrique peut produire.

Une solution du problème dans ce sens n'est donc pas possible.

Dans notre travail nous avons toujours cherché à rester dans des conditions à la fois pratiques et réalisables au point de vue économique, tout en arrivant au résultat désiré, c'est-à-dire à l'innocuité des derniers résidus qu'il faut nécessairement jeter ou laisser écouler.

Nous avons pris pour point de départ les résidus de chlore, qui constituent les résidus les plus dangereux et les plus nuisibles, et nous avons cherché à les dénaturer par d'autres résidus sans valeur, en obtenant en même temps des produits utilisables, dont la valeur puisse égaler et même surpasser les frais des opérations.

1° *Dispositions pour recueillir les résidus de la préparation du chlore.* — Dans les ateliers de fabrication du chlorure de chaux, le chlore est préparé ordinairement dans des ballons en grès ou dans des citernes en

pierre, pouvant être chauffés extérieurement par la vapeur d'eau, en faisant réagir de l'acide hydrochlorique liquide concentré, marquant de 20 à 21° Beaumé, sur du peroxyde de manganèse de diverses provenances.

Lorsque le dégagement du chlore a cessé, on fait écouler le liquide chaud des ballons ou des citernes dans des rigoles qui sillonnent l'atelier du chlorure de chaux.

Ces rigoles peuvent être faites en pierres non attaquables par l'acide chlorhydrique ou plus simplement en planches. Elles aboutissent toutes à un premier réservoir, qui peut être en pierres de taille siliceuses, mais qu'on peut aussi remplacer plus économiquement par un vieux tonneau ou une cuve en bois de 5 à 10 hectolitres de capacité.

On établit ce tonneau ou cette cuve de la manière suivante :

On creuse en terre un trou suffisamment grand et profond, et l'on recouvre le fond d'un lit de bonne argile grasse de 10 à 15 centimètres de hauteur. Sur ce lit, on place très-exactement le fond du tonneau ou de la cuve, de manière qu'il repose partout sur l'argile et qu'il n'y reste pas de creux ou de vide. L'intervalle entre les parois du trou et du tonneau est ensuite comblé avec beaucoup de soin avec de l'argile aussi fortement comprimée que possible, et s'élevant jusqu'au rebord supérieur du réservoir.

Une cuve ainsi placée peut avoir ses cercles en fer rongés par l'action lente du liquide acide qui imprègne peu à peu complétement le bois, sans que la cuve cesse de rester étanche. On dispose de la même manière tous les tonneaux ou les cuves dont il sera question plus loin.

Une large entaille, pratiquée dans le bord supérieur de ce premier réservoir, reçoit la tête d'un canal en bois, à pente très-douce, mais auquel on donne la plus grande largeur possible ; une longueur de 80 à 100 mètres est très-convenable : à Dieuze, il a 90 mètres de longueur. Pour éviter les fuites de ce canal, qui peut être sans inconvénient à ciel ouvert, on le place dans un lit d'argile, comme cela a été indiqué pour les cuves.

De distance en distance, par exemple tous les 20 mètres, des tonneaux se trouvent interposés sur le trajet du canal, de manière à permettre au liquide qui le traverse d'y déposer les matières solides mécaniquement entraînées.

Celles-ci se composent principalement de peroxyde de manganèse non encore attaqué et qui se retrouve de préférence dans le premier réservoir; puis de sulfate de baryte, de sable, d'argile, de 6 à 7 % de chlorure de baryum, etc. Auprès de chaque tonneau, on place une

caisse à double fond percée de trous, pour y déposer les matières solides extraites de temps à autre du tonneau. Cette caisse est disposée de telle manière que le liquide de drainage coule de nouveau dans le canal; lorsqu'une certaine quantité du dépôt a été accumulée dans la caisse, on la lave avec de l'eau avant de l'enlever.

L'extrémité inférieure du canal aboutit à deux ou trois grands réservoirs en pierres de taille (grès ou granite). Des obturateurs mobiles en bois permettent de faire écouler à volonté le liquide, maintenant limpide, quoique d'un jaune brunâtre assez foncé, dans l'un ou l'autre de ces réservoirs. On leur donne des dimensions telles, qu'ils puissent contenir 1 1/2 à 2 fois le volume de résidus de chlore produit en 24 heures. Ainsi, par exemple, pour une production de 12,000 litres de résidus, chaque réservoir doit présenter une capacité de 18,000 à 24,000 litres.

Par des raisons qui seront signalées plus loin, il est convenable de leur donner le plus de profondeur possible, par exemple de 2 à 3 mètres. On peut remplir chaque réservoir aux 4/5 ou 5/6 de sa hauteur.

Le liquide des résidus de chlore qui s'y accumule marque environ 32° Beaumé et se compose essentiellement : d'une certaine quantité de chlore libre, d'une assez forte proportion d'acide hydrochlorique libre, de solutions de perchlorure de fer, de sesquichlorure et de protochlorure de manganèse, plus de chlorure de baryum (surtout si l'on fait usage de peroxyde de manganèse de Romanèche), de chlorures de calcium, de magnésium, d'aluminium et de traces de chlorures de cobalt et nickel.

D'après une analyse de M. W. Hofmann, les résidus limpides de la fabrique de produits chimiques de Dieuze, marquant 32° Beaumé à 15° de température, renferment :

Chlorure manganeux	24,70
Chlorure ferrique	2,50
Chlorure barytique	1,30
Chlore libre	0,07
Acide hydrochlorique libre	3,60
Eau	67,83
	100,00

2° *Déchloruration des résidus de chlore.* — Le premier traitement qu'on fait subir à ces liqueurs a pour but d'enlever l'excès de chlore, et de ramener le perchlorure de fer et le sesquichlorure de manganèse à l'état de protochlorures. On y arrive en introduisant graduellement et par petites parties à la fois de la charrée ou du marc de soude brute lessivé dans la liqueur. A cet effet, on dispose sur l'un des bords du

réservoir, de manière à le surplomber un peu, un canal en bois, d'une longueur suffisante pour s'élever le long d'un talus, dans une direction inclinée, à plusieurs mètres au-dessus du réservoir. Au moyen d'une longue perche, terminée par une rondelle en bois, un ouvrier pousse la charrée de soude le long du canal et la fait tomber dans la liqueur. Au même instant, il s'y opère une décomposition qui se manifeste par une forte agitation du liquide. La charrée de soude, étant formée essentiellement d'un mélange de sulfure de calcium, de carbonate de chaux et d'une certaine quantité de chaux hydratée, plus des débris de coke et de quelques matières terreuses, est vivement attaquée par l'acide hydrochlorique, avec dégagement de gaz hydrogène sulfuré et de gaz acide carbonique. La charrée tombant immédiatement au fond du rérervoir, ces gaz traversent toute la liqueur en produisant une effervescence assez vive, due presque uniquement à du gaz carbonique qui se dégage dans l'atmosphère. En effet, l'hydrogène sulfuré, à mesure qu'il prend naissance et qu'il tend à se dissoudre dans la liqueur, est de suite décomposé, soit par le chlore libre, soit par les perchlorure et sesquichlorure de fer et de manganèse; son hydrogène se combine au chlore, formant de l'acide chlorhydrique, tandis que le soufre est mis en liberté; dans les premiers instants il peut se former un peu de chlorure de soufre (ce que semble indiquer l'odeur de la liqueur), mais celui-ci ne tarde pas à être décomposé lui-même, soit par l'eau, soit par l'hydrogène sulfuré. Il ne serait même pas impossible qu'une petite quantité de bisulfure d'hydrogène pût prendre naissance momentanément dans ces conditions.

On continue l'addition de charrée de soude jusqu'au moment où la liqueur perd sa teinte jaunâtre et devient incolore; à ce moment, l'hydrogène sulfuré n'étant plus détruit commence à se dégager; si par accident, on avait ajouté trop de charrée de soude, et si la liqueur répandait une forte odeur d'œufs pourris, on y remédierait en faisant couler dans le réservoir une certaine quantité de résidus de chlore frais, jusqu'à ce que l'odeur d'hydrogène sulfuré ait de nouveau complétement disparu.

Lorsque cette opération est faite avec soin et lorsque l'addition de charrée de soude n'a lieu que par petites portions à la fois, le dégagement d'hydrogène sulfuré peut être évité à peu près complétement. On comprend facilement que sa destruction est facilitée par la profondeur du réservoir, l'hydrogène sulfuré étant décomposé d'une manière d'autant plus certaine et plus complète, qu'il a une colonne plus haute de solution de perchlorure de fer ou de sesquichlorure de manganèse

à traverser. Rien n'empêche d'ailleurs d'arrêter l'introduction de la charrée de soude, lorsqu'il ne reste plus qu'une très-petite quantité de sesquichlorure de fer ou de manganèse dans la liqueur, point que l'expérience apprend facilement à connaître.

La disposition suivante permettrait de déchlorurer complétement les liqueurs, sans que le dégagement d'une certaine quantité d'hydrogène sulfuré (qu'il serait difficile d'éviter dans ce cas, puisque le gaz carbonique tend à l'entraîner et à le soustraire à l'action de la liqueur surtout dans la dernière phase de l'opération) puisse produire le moindre inconvénient.

Sur les parois des réservoirs on construirait en briques des murs de quelques mètres de hauteur bien reliés aux angles et surmontés d'une toiture aussi légère que possible.

Le tout ressemblerait à une maisonnette sans portes ni fenêtres, dont le réservoir constituerait la cave. A l'intérieur, on disposerait sur plusieurs rangs de poutrelles superposées et distants d'environ un mètre, un treillis de lattes garni de paille, et sur le lit de paille une couche poreuse de peroxyde de fer hydraté de quelques décimètres de hauteur.

L'hydrogène sulfuré traversant plusieurs couches pareilles serait évidemment absorbé avec formation de sulfure de fer, tandis que l'acide carbonique se dégagerait seul.

Plus tard, le dégagement d'hydrogène sulfuré ayant cessé et l'air ayant accès dans la maisonnette, le sulfure de fer s'oxyderait en formant de nouveau de l'hydrate de peroxyde de fer, mélangé de soufre mis en liberté. Ce n'est donc qu'au bout d'un temps assez prolongé qu'il faudrait renouveler les couches absorbantes, et la matière extraite, étant alors constituée par de l'oxyde de fer mélangé avec une très-forte proportion de soufre, pourrait être utilisée comme source de soufre et brûlée dans les fours à pyrite. On opérerait, en un mot, comme cela se pratique pour l'épuration du gaz de l'éclairage, au moyen de l'hydrate de peroxyde de fer.

Il est évident qu'on pratiquerait dans les murs en briques les ouvertures nécessaires, fermées d'ailleurs par des portes, soit pour l'introduction de la charrée, soit pour le siphonnage du liquide, soit pour l'extraction du soufre.

On faciliterait cette dernière opération en donnant au fond des réservoirs une légère inclinaison, et ménageant au point le plus déclive une cavité de quelques décimètres de profondeur, qui servirait à enlever jusqu'aux dernières parties du soufre précipité. Rien n'empêcherait d'ailleurs de faire de cette espèce de puits un appendice du réser-

voir en dehors de la partie couverte, et qui serait ordinairement fermé par un couvercle joignant exactement, ou mieux encore à fermeture hydraulique.

Quoi qu'il en soit, l'introduction de la charrée ayant cessé, le soufre précipité se rassemble assez rapidement en gros flocons, qui se déposent au bout de très-peu de temps au fond du réservoir, tandis que le liquide devient clair, incolore, et présentant tout au plus une faible apparence opaline due à un peu de soufre très-divisé en suspension.

Au bout de six heures déjà la précipitation est complète et la liqueur prête à être siphonnée dans une citerne, placée près des réservoirs et à un niveau un peu inférieur.

En siphonnant la liqueur, on a soin de s'arrêter au moment où l'on arrive à la couche de soufre précipité. On prend du reste la précaution de placer le siphon dans la partie du fond du réservoir qui est la plus élevée et d'employer un siphon légèrement recourbé à l'extrémité par laquelle entre la liqueur.

Le soufre précipité se présente sous forme de pâte assez liquide pour pouvoir être enlevée soit au moyen de *poches*, soit même par une pompe, système Letestu. Le petit puits pratiqué à la partie la plus déclive du réservoir permet d'extraire le soufre assez complétement.

Quel que soit le mode d'extraction, le soufre est versé ou conduit par un canal dans des bacs filtrants. Ces bacs sont des caisses en bois, à double fond percé de petits trous, d'une capacité de plusieurs mètres cubes. Sur le double fond on place des toiles grossières (vieux sacs de nitrate de soude, restes de vieux tapis en laine, etc.), qui retiennent le soufre et laissent filtrer le liquide qui l'imprègne. Il est nécessaire d'avoir 3 à 4 bacs pareils, qu'il est utile d'avoir le plus près possible des réservoirs, et placés assez haut pour que le liquide filtrant, après s'être rassemblé sur le fond proprement dit des bacs, s'en écoule par un conduit et se déverse dans la citerne. Dans ces bacs on peut accumuler le soufre produit par 6 ou 8 opérations de déchloruration, c'est-à-dire, jusqu'à ce que le bac soit rempli à peu près aux 7/8es de sa hauteur. On l'abandonne un ou deux jours pour laisser bien drainer la liqueur qui imprègne le soufre, et on procède ensuite à un lavage du soufre par déplacement, en remplissant le bac complétement d'eau pure. Les premières eaux de lavage acides coulent encore dans la citerne. Mais lorsque, par suite de lavages plusieurs fois répétés, elles sont devenues très-faibles, on les fait écouler dans un fossé assez grand, muni à son extrémité d'un barrage formant déversoir. Dans ce fossé on les traite par de la chaux vive hydratée (gravois de chaux, consti-

tuant les résidus trop compactes de la préparation de l'hydrate de chaux pour les chambres a chlorure de chaux), qui, non-seulement, sature la minime quantité d'acide encore libre, existant dans ces eaux de lavage, mais décompose même les chlorures manganeux et ferreux, de manière que ce n'est que du chlorure de calcium, entraînant un peu d'oxydes manganeux et ferreux tout à fait inoffensifs, qui peut s'écouler du déversoir dans le lit de la rivière.

Le soufre ainsi partiellement lavé, après qu'on l'a laissé drainer encore pendant plusieurs jours (c'est pour ne pas être gêné dans ces opérations et pour avoir le temps de laver le soufre et de le laisser s'égoutter le plus parfaitement possible, qu'il est nécessaire d'avoir une série de bacs filtrants à soufre), est enlevé à la pelle, chargé dans des tombereaux et conduit au *parc à soufre*.

Nous désignons par ce nom un emplacement spécialement préparé à cet effet, où le soufre, exposé pendant plusieurs mois à la pluie et à la rosée, peut être lavé complétement et devenir apte à être brûlé dans les fours desservant les chambres de plomb à acide sulfurique. Pour cela on choisit un sol poreux qu'on peut aussi préparer au moyen de gravier, de sable, de crasses et d'escarbilles de houille, etc., on le nivelle assez exactement et on le recouvre de vieilles planches. Il est utile de clore le parc par une cloison en planches et de le sous-diviser de la même manière en compartiments. On y dépose le soufre en couches de 1 mètre à 1 mètre et demi de hauteur.

Pendant la saison pluvieuse le soufre s'y lave parfaitement, l'action des rosées, des brouillards et de la pluie étant facilitée par la nature déliquescente des sels (chlorures de manganèse et de calcium) qui l'imprègnent. Il se dessèche assez bien pendant l'été pour pouvoir être brûlé directement ou du moins pour n'exiger qu'un séjour peu prolongé dans un endroit chaud et couvert avant de servir à la fabrication de l'acide sulfurique. C'est du soufre impur, mais renfermant environ 60 $^0/_0$ de soufre pur. Les impuretés consistent en matières terreuses, un peu de coke, etc.

Si l'on désire utiliser le soufre plus promptement, rien n'empêche de le laver assez complétement dans les bacs, dont il faut alors multiplier le nombre, ou d'opérer le lavage par décantation dans de grandes cuves spécialement consacrées à cet usage. Le soufre après lavage est mis à égoutter et entassé dans un endroit couvert et chaud sur un sol poreux.

Il se dessèche assez facilement lorsqu'il a été suffisamment lavé.

Pour déterminer combien les résidus de chlore de la préparation du

chlorure de chaux peuvent fournir de soufre, on fit passer à travers 1275 grammes ou 1 litre de liqueur marquant 32° B. un excès d'hydrogène sulfuré. Il y eut précipitation de 3gr,60 de sulfure (dont 3,19 provenant du chlorure ferrique ramené à l'état de chlorure ferreux, et 0,41 du chlore libre).

10,000 litres de résidu peuvent donc fournir 36 kilogrammes de soufre pur. (W. Hofmann.)

3° *Saturation.* — Revenons maintenant au liquide encore acide, qui a été siphonné dans la citerne.

Le liquide renferme encore, outre l'acide hydrochlorique libre, primitivement contenu dans le résidu de chlore, et dont une partie a été absorbée par la charrée de soude, celui qui a pris naissance par suite de la décomposition de l'hydrogène sulfuré

$$[Cl^3Fe^2 + HS = 2ClFe + S + HCl],$$

de plus les chlorures manganeux, ferreux, barytique, calcique, etc. Lorsqu'on a fait usage de peroxyde de manganèse de Romanèche pour la préparation du chlore, la proportion de chlorure de baryum dans le liquide est souvent assez considérable pour que ce sel cristallise en grosses lamelles sur les parois de la citerne, lorsque la température de la liqueur vient à se rapprocher de 0°.

Il paraît que la solubilité du chlorure de baryum est diminuée par la présence dans la liqueur du chlorure de calcium qui a pris naissance dans l'opération de la déchloruration; car, sans cela, on devrait plutôt supposer que le liquide est devenu apte à tenir en solution une plus forte proportion de chlorure barytique à cause de la disparition d'une certaine quantité d'acide hydrochlorique libre, qui, comme on le sait parfaitement, précipite facilement le sel de la solution aqueuse neutre et suffisamment concentrée.

On trouve fréquemment au fond de la citerne un dépôt blanc, qui, recueilli et lavé à l'eau froide jusqu'à ce qu'il ne soit plus guère acide, a été trouvé composé de près de 97 p. $^0/_0$ de chlorure de baryum cristallisé et 3 p. $^0/_0$ d'impuretés insolubles.

Le liquide est pompé par une pompe en plomb ou en gutta-percha, et amené de la citerne dans un grand réservoir ou dans une grande cuve, pour y être complétement neutralisé par un excès de charrée de soude.

Les dispositions de la cuve à saturation, telles qu'elles ont été imaginées par M. Carteron, chimiste à Dieuze, sont les suivantes :

Les cuves (il y en a 4, chacune pouvant contenir environ 40 à 45

hectolitres) sont en bois, cerclées en forts cercles de fer, et ayant un diamètre un peu plus grand vers le fond. Le couvercle des cuves est en bois, mais complétement garni de feuilles de plomb, qui retombent circulairement tout autour du bord en rentrant un peu, de manière à former un rebord tombant, qui descend d'environ 40 centim. dans la cuve et s'applique assez exactement contre les parois intérieures.

En remplissant la cuve de liquide jusqu'à une distance d'environ 30 centimètres du bord supérieur, la garniture en plomb du couvercle plonge de 10 centimètres dans le liquide et constitue une fermeture hydraulique parfaite.

L'espace de 30 centimètres qui existe dans la cuve remplie, entre le niveau du liquide et le couvercle, est tout à fait suffisant pour contenir l'effervescence produite par le dégagement d'hydrogène sulfuré.

Le couvercle est percé de plusieurs ouvertures ; l'une à fermeture hydraulique sert à l'introduction du liquide dans la cuve, une seconde reçoit le tuyau par lequel se dégage l'hydrogène sulfuré ; ce tuyau, qui est en plomb, est fixe et soudé au plomb du couvercle.

Enfin la troisième ouverture, plus large, reçoit un tube d'environ 20 centimètres de diamètre qui plonge jusqu'au-dessous du niveau du liquide, où il est légèrement courbé à angle droit, pour empêcher que les bulles d'hydrogène sulfuré ne puissent s'y introduire en remontant depuis le fond du liquide. Ce tube sert à l'introduction de la charrée de soude. Il se continue à environ 50 centimètres au-dessus du couvercle auquel il est soudé, et s'évase à la partie supérieure en forme d'entonnoir.

Pour empêcher autant que possible le dégagement de l'hydrogène sulfuré par ce tube, on y a adapté à l'intérieur, au-dessous de l'entonnoir, un obturateur formé de deux disques se coupant à angle droit et dont les bords, frottant contre les parois du tube, sont garnis de caoutchouc vulcanisé. Sur la ligne d'intersection des disques se trouve l'axe qu'on peut faire tourner au moyen d'une manivelle, se mouvant sur un cercle en fer à encoches où un ressort tend à faire pénétrer la manivelle. Ces encoches correspondent à des positions de l'obturateur fermant exactement le tube.

On jette la charrée de soude pulvérisée et humide dans l'entonnoir, elle tombe dans deux des compartiments de l'obturateur, et lorsqu'on tourne ce dernier d'une demi-circonférence, elle est amenée dans l'intérieur du tube et tombe, par la partie recourbée, dans le liquide, au fond de la cuve.

Chaque cuve reçoit encore par la paroi en bois, à peu de distance

du fond, un tuyau en plomb par lequel on fait arriver un courant de vapeur; enfin l'ouverture de décharge, fermée par un gros robinet ou par un tampon, se trouve placée le plus près du fond et tournée en avant, pour permettre l'écoulement du liquide saturé, dans un grand canal en bois.

Chaque cuve est également munie d'un tube en verre, indicateur du niveau du liquide.

Les tuyaux de dégagement d'hydrogène sulfuré des quatre cuves de Dieuze, présentant les dispositions décrites, aboutissent à un tuyau plus grand, qui mène l'hydrogène sulfuré dans un cylindre laveur, où le gaz traverse sous une pression de 1 à 2 centimètres d'eau seulement, soit de l'eau pure, soit une solution de polysulfure de calcium; de là le gaz se rend au brûleur, pour y être oxydé, soit en eau et soufre, soit en eau et gaz sulfureux. On introduit la charrée de soude dans la liqueur acide déchlorurée tant qu'il se dégage sensiblement de l'hydrogène sulfuré, et ordinairement même on ajoute un léger excès de charrée. Sous l'influence du jet de vapeur qui échauffe la liqueur, tout en la mettant en mouvement, on arrive assez facilement à neutraliser presque tout l'acide et à obtenir une solution de chlorures de Mn,Fe et Ca à peu près neutre.

Le système de cuves dont nous venons de donner la description présente l'inconvénient d'exiger trop de main-d'œuvre pour l'introduction de la charrée de soude dans les cuves, et comme, en outre, malgré la garniture des obturateurs en caoutchouc vulcanisé, il est difficile d'éviter tout échappement d'hydrogène sulfuré, les ouvriers sont exposés à en respirer de minimes quantités, qui finiraient par les incommoder.

En effet, on a observé à Dieuze, ce fait non encore signalé, qu'une atmosphère très-légèrement imprégnée d'hydrogène sulfuré finit par déterminer une inflammation des yeux qui disparaît, du reste, facilement sous l'influence de lotions faiblement astringentes (sous acétate de plomb), ou en discontinuant le travail pendant un ou deux jours.

Il ne serait pas impossible que cette action irritante fût déterminée non-seulement par l'hydrogène sulfuré, mais aussi par un peu de bisulfure d'hydrogène ou de chlorure de soufre, mécaniquement entraînés par les gaz.

Par ces motifs, il est préférable de remplacer les cuves multiples par une seule cuve présentant les dispositions que nous allons indiquer.

(La suite au prochain numéro.)

Remarques sur une note de MM. Moutier et Dietzenbacher, concernant une nouvelle propriété du soufre, par M. A. KELLER.

MM. Moutier et Dietzenbacher viennent de communiquer quelques observations sur une nouvelle propriété du soufre (1). D'après les auteurs, ce corps étant chauffé avec une petite quantité d'iode ou de diverses substances organiques, telles que la naphtaline, la paraffine, le camphre, l'essence de térébenthine, etc., devient, par le refroidissement, mou, plastique, et passe très-lentement à l'état de soufre ordinaire; traité par le sulfure de carbone, il laisse un résidu notable de soufre amorphe insoluble.

J'ai fait différents essais pour vérifier ce fait, et je n'ai pas pu reproduire les résultats annoncés par les auteurs. J'ai fondu du soufre successivement avec de l'iode, du camphre, de la paraffine, de l'essence de térébenthine, et toujours le mélange se solidifiait rapidement et devenait cassant comme auparavant; même là où il se trouvait en couche un peu épaisse, on put observer la formation de cristaux. Avec le noir de fumée le résultat fut le même. Dans quelques-uns de ces essais, on a chauffé le mélange à différentes reprises en le laissant refroidir chaque fois sans qu'on ait pu arriver à des résultats plus satisfaisants.

A la vérité, en le coulant en un filet très-mince sur une plaque de porcelaine bien froide ou bien en le versant dans l'eau, il restait assez longtemps mou et plastique : mais le même phénomène se produit tout aussi bien avec le soufre ordinaire, puisque c'est tout simplement une trempe qu'on lui fait subir.

Pendant la fusion, lorsque la température approche de 200° cent., le mélange s'épaissit brusquement et devient très-visqueux, comme cela arrive pour le soufre pur.

MM. Moutier et Dietzenbacher me paraissent donc avoir considéré comme particulière au soufre additionné d'un peu de carbone ou d'iode, une propriété que possède tout aussi bien le soufre ordinaire et qui est connue depuis longtemps : la plasticité du soufre brusquement refroidi qu'ils attribuent à la présence du carbone, nous paraît être tout simplement le résultat de la trempe qu'on lui fait subir. Le fait qu'une grande partie du soufre ainsi traité est insoluble dans le sulfure de carbone, ne présente non plus rien d'extraordinaire ou de bien nou-

(1) *Comptes rendus*, t. LX, p. 553; *Bulletin de la Société chimique*, t. IV, p. 104 (1865).

veau; cette particularité peut très-bien être également le résultat de la trempe, puisqu'on sait depuis longtemps que le soufre mou, récemment trempé, renferme d'assez grandes quantités de soufre amorphe complétement insoluble dans le sulfure de carbone.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur l'analogie existant entre le soufre et le sélénium; acides sélénio-dithionique et sélénio-trithionique, par M. RATHKE (1)

M. Schaffgotsch a déjà montré que les sulfites alcalins possèdent la propriété de dissoudre le sélénium, et que par l'addition d'un acide, celui-ci est de nouveau précipité sans altération. Dans le but d'examiner les combinaisons qui peuvent se former de cette manière, M. Rathke entreprit de nombreuses recherches qui lui permirent de faire des observations intéressantes sur l'analogie qui existe entre le soufre et le sélénium.

Il fit d'abord dissoudre du sélénium dans le sulfite de soude; mais toutes les tentatives pour faire cristalliser la solution échouèrent complétement : à mesure que la liqueur se concentrait, elle laissait déposer du sélénium. Cependant en y ajoutant un grand excès de sulfite de soude, puis, concentrant la solution, on obtint des cristaux de ce sel qui contenaient une certaine quantité de sélénium.

En employant du sulfite de potasse aussi neutre que possible, M. Rathke obtint des résultats plus satisfaisants. Le sel qui prit naissance était cristallisable; cependant sa dissolution avait une grande tendance à se décomposer. Par le refroidissement elle laissait déposer de notables quantités de sélénium, quoiqu'elle fût loin d'être saturée. En évaporant à froid le liquide filtré, il se déposa d'abord un sel peu soluble, renfermant du sélénium et cristallisant en petits prismes brillants.

Ce sel a pour formule KO,S^2SeO^5, nous en parlerons plus loin.

Bientôt après, le sulfite de potasse, renfermant également du sélé-

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. xcv, p. 1.

nium, cristallisa à son tour en tablettes brillantes à six faces et complétement incolores. Ces cristaux sont très-solubles, ce qui permet de les séparer facilement du premier sel beaucoup moins soluble dans l'eau; ils sont déliquescents et attirent l'humidité de l'air; au-dessus de l'acide sulfurique concentré, au contraire, ils s'effleurissent et se convertissent en une poudre blanche. Par l'action de la chaleur ces cristaux brunissent; il se forme un polyséléniure de potassium. L'analyse conduisit à la formule $KO,SSeO^2$; ce sel contient donc un acide intermédiaire entre l'acide hyposulfureux et l'acide hyposélénieux, ou bien il peut être considéré comme étant un sel double d'hyposélénite de potasse; mais ici on pourra objecter que l'hyposélénite de potasse n'est pas encore connu à l'état isolé. D'un autre côté, tous les caractères du nouveau sel et toutes ses réactions paraissent prouver qu'il résulte réellement de la combinaison d'un acide $HO,SSeO^2$ avec la potasse. L'auteur propose de donner à cet acide le nom d'*acide séléniodithionique*. Par l'addition d'un acide, même de l'acide sulfureux, le séléniodithionate de potasse se décompose immédiatement; du sélénium bien exempt de soufre se précipite et de l'acide sulfureux est mis en liberté. Avec le chlorure de baryum ou l'eau de baryte, il se précipite à la fois du sulfite de baryte et du sélénium; un sel de chaux ou un sel manganeux produit de même un précipité de sulfite de chaux ou de manganèse et de sélénium. Remarquons que les hyposulfites de toutes ces bases, baryte, chaux, oxyde de manganèse, se décomposent facilement par l'application d'une faible chaleur en laissant déposer du soufre.

Chauffé avec une solution ammoniacale d'azotate d'argent, ce sel fournit un précipité de séléniure d'argent en même temps qu'il se forme une quantité équivalente d'acide sulfurique :

$$KO,SSeO^2 + AgO = AgSe + KO,SO^3.$$

Avec un sel d'argent neutre, l'acide que les premières gouttes de réactif mettent en liberté, décompose le reste du sel en précipitant le sélénium. Par l'ébullition avec le cyanure de mercure, du séléniure de mercure et de l'acide sulfurique prennent naissance. Un sel de cadmium produit avec le séléniodithionate de potasse, du séléniodithionate de cadmium peu soluble et qui se décompose par la chaleur en séléniure de cadmium et acide sulfurique.

De toutes ces réactions l'auteur conclut qu'on peut admettre l'existence d'un acide renfermant du soufre et du sélénium et dans lequel le sélénium joue un autre rôle que le soufre, c'est-à-dire qu'il aban-

donne plus facilement la combinaison. D'après cela, la formule du sel de potasse peut s'écrire

$$\left.\begin{matrix} K \\ SO^2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} Se \\ O \end{matrix}.$$

En faisant digérer le sel de potasse avec du sulfure d'argent récemment précipité, on le convertit facilement et d'une manière complète en hyposulfite de potasse; il échange son sélénium contre le soufre du sulfure d'argent

$$\left.\begin{matrix} K \\ SO^2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} Se \\ O \end{matrix} + AgS = \left.\begin{matrix} K \\ SO^2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} S \\ O \end{matrix} + AgSe.$$

En général, le sélénium paraît avoir une plus grande tendance que le soufre à s'unir aux métaux des dernières sections, tandis que le soufre se combine plus facilement avec les métaux alcalins.

Un excès d'eau froide décompose en partie le séléniodithionate de potasse, il se précipite une quantité notable de sélénium; en concentrant la solution, puis, ajoutant encore un excès d'eau, on précipite une nouvelle quantité de sélénium. Cette opération, plusieurs fois répétée, permet de décomposer presque entièrement le sel de potasse; cependant tout le sélénium ne se précipite pas, mais il se forme des quantités notables d'un nouveau sel de potasse dont l'acide a pour formule S^2SeO^5, et qui cristallise en jolies petites houppes.

Les hyposulfites qui se forment quand on fait bouillir les sulfites avec du soufre sont ceux de chaux, de soude, d'ammoniaque et de magnésie; ce sont précisément aussi les sulfites de ces bases qui ont la propriété de dissoudre le sélénium.

Le sel de soude, comme nous l'avons fait remarquer, est très instable, on ne peut même l'obtenir qu'en présence d'un grand excès de sulfite de soude. Le sel d'ammoniaque est aussi très-peu stable; enfin le sulfite de magnésie, déjà peu soluble lui-même, ne dissout le sélénium que très-difficilement.

L'auteur ne recherche pas si le sel résultant de cette dernière combinaison est cristallisable, et s'il peut donner avec le sel de potasse un sel double correspondant à

$$KO,S^2O^2 + MgO,S^2O^2 + 6HO.$$

Acide séléniotrithionique S^2SeO^5. — Nous avons dit plus haut que la dissolution de sélénium dans le sulfite de potasse laisse déposer d'abord des cristaux peu solubles dont la formule est KO,S^2SeO^5. Ces cristaux sont incolores, petits, déliés, à facettes très-brillantes; ils sont

anhydres et ne s'altèrent pas au contact de l'air; l'eau les dissout sans laisser de résidu; les acides bouillants décomposent leur solution, du sélénium se précipite et de l'acide sulfureux est mis en liberté; l'acide sulfureux lui-même est sans action. La dissolution de ces cristaux ne se précipite pas par le chlorure de baryum. Les autres réactions de ce sel sont les mêmes que celles du séléniodithionate de potasse : ainsi, chauffé avec une solution ammoniacale d'azotate d'argent, il se décompose; du séléniure d'argent se précipite et de l'acide sulfurique prend naissance

$$KO,S^2SeO^5 + AgO = AgSe + KOSO^2 + SO^3.$$

Ce sel est donc analogue au trithionate de potasse.

Le séléniotrithionate de potasse se forme encore lorsqu'on fait passer un courant d'acide sélénieux dans une solution concentrée de séléniodithionate de potasse; il se précipite en même temps du sélénium. Le même sel prend également naissance lorsqu'on fait digérer du sélénium avec du bisulfite de potasse à une température de 50 à 60°. (D'après M. Langlois le trithionate de potasse se forme dans les mêmes circonstances). Mais quand on chauffe ce mélange à l'ébullition, le séléniotrithionate de potasse se décompose continuellement à mesure qu'il se forme, et après quelque temps la dissolution ne contient plus que du sulfate et de l'hyposulfite de potasse.

Comme le sel KO,S^2SeO^5 se forme aussi quand on mélange une dissolution du sel $KO,SSeO^2$ avec du bisulfite de potasse, on a pu supposer que par analogie le trithionate de potasse doit cristalliser d'un mélange des solutions de bisulfite et d'hyposulfite de potasse. L'expérience a confirmé cette prévision, et l'on a pu obtenir de cette manière un sel complétement exempt de soufre. Cependant l'auteur a observé ce fait curieux que la dissolution, avant la formation des premiers cristaux, ainsi que les eaux-mères qu'on en décante, ne précipitent pas à chaud par le cyanure de mercure, tandis qu'une solution même étendue des cristaux formés produit immédiatement et à froid un précipité avec ce réactif. On peut en conclure que dans une solution d'hyposulfite de potasse, renfermant de l'acide sulfureux ou du bisulfite de potasse, le trithionate de potasse ne se forme qu'au moment où il peut se séparer à l'état solide, c'est-à-dire au moment de cristalliser.

L'auteur termine son long mémoire par la description des méthodes qu'il a suivies pour faire l'analyse des divers produits qu'il a obtenus. Les résultats auxquels il est arrivé s'accordent toujours sensiblement avec les nombres qu'indiquait la théorie.

Sur une nouvelle réaction de l'acide cyanhydrique, par M. C. D. BRAUN (1).

Il y a déjà quelques années, M. Hlasiwetz a fait remarquer qu'en mélangeant une solution d'acide picrique avec une solution de cyanure de potassium, toutes deux chaudes et concentrées, la liqueur prend immédiatement une coloration rouge de sang très-intense, et laisse bientôt déposer des cristaux de couleur foncée.

Cette réaction très-nette fournit un moyen précis et délicat de reconnaître l'acide cyanhydrique et les cyanures solubles et d'en décéler même des traces. Il est à remarquer que l'acide cyanhydrique libre n'a pas d'action sur l'acide picrique; il faut donc préalablement le saturer par un alcali caustique (soude ou potasse).

La solution d'acide picrique peut être préparée en dissolvant 1 partie d'acide dans 249 parties d'eau. En ajoutant environ 1/2 centimètre cube de cette liqueur à 5 centimètres cubes d'une solution moyennement concentrée de cyanure de potassium et faisant bouillir, le liquide prend une coloration rouge-foncé, qui devient encore plus intense après quelques minutes de repos. Si la dissolution de cyanure est étendue, il ne faut ajouter que quelques gouttes d'acide picrique, de manière que le liquide présente une teinte d'un jaune-citron clair; lorsqu'on chauffe alors, la coloration rouge ne se produit pas immédiatement; on ne l'aperçoit souvent qu'après le refroidissement du liquide et son exposition au contact de l'air.

Cette réaction est très-sensible; ainsi une solution très-étendue de cyanure de potassium qui, décomposée par le sulfate de fer et chauffée avec de la soude, puis sursaturée avec l'acide chlorhydrique, n'avait produit qu'une faible coloration verdâtre, donna, avec l'acide picrique, une forte coloration rouge-jaunâtre. Dans d'autres cas où la réaction par la formation du bleu de Prusse était douteuse, le nouveau réactif produisait encore une teinte orangée et le liquide, vu d'en haut, paraissait nettement coloré en rouge.

Sur le carbonate de potasse cristallisé, par M. G. STAEDLLER (2).

En préparant de l'acide uroxanique par la décomposition de l'acide urique au moyen de la potasse, on obtient une dissolution qui, lors-

(1) *Zeitschrift für analyt. Chemie*, t. III, p. 464.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIII, p. 371. [Nouv. sér., t. LVII.]

qu'elle a laissé déposer de l'uroxanate et de l'oxalate de potasse, renferme du carbonate de potasse cristallisant en grands prismes incolores transparents. Ces cristaux atteignent jusqu'à 1 pouce de longueur, sont bien développés aux deux extrémités et souvent hémitropes. Ils ont le brillant du verre, sont facilement solubles dans l'eau et ne sont déliquescents que dans une atmosphère très-humide.

Leur composition est représentée par la formule $2KO,C^2O^4 + 3aq$. M. Kenngott a reconnu que ces cristaux sont des prismes clinorhombiques terminés par des pyramides avec plusieurs faces modifiantes.

Berzelius, en faisant évaporer une dissolution de carbonate de potasse jusqu'à atteindre à chaud une densité de 1,6 et en laissant refroidir lentement dans une grande éprouvette, avait obtenu un carbonate de potasse cristallisé en longues tables rhomboïdales ou en octaèdres rhombiques avec des sommets tronqués. Il en avait exprimé la composition par $2KO,C^2O^4 + 4aq$. Ce sel étant, suivant Berzelius, très-déliquescent, il a pu se faire qu'il ait donné à l'analyse trop d'eau et que la quantité réelle soit 3aq.

L'auteur, en soumettant à l'évaporation directe une dissolution de carbonate de potasse un peu alcaline, a obtenu des cristaux avec 3 équivalents d'eau. Une dissolution neutre a fourni une poudre cristalline qu'il a été impossible de séparer de l'eau-mère sirupeuse.

Observations sur les communications de M. Schroetter, concernant le traitement de la lépidolithe, par M. C. de HAUER (1).

M. Schroetter vient de publier un mémoire sur un *procédé simplifié* pour le traitement de la lépidolithe, en vue surtout de l'extraction des sels de lithine (2). M. Schroetter, après avoir passé en revue les procédés employés jusqu'à présent, conclut que tous, sans exception, sont plus compliqués que celui qu'il propose.

M. de Hauer a indiqué, il y a déjà quelques années, une méthode pour l'extraction de la lithine de la lépidolithe (3), méthode d'après laquelle il a traité 100 kilogr. de ce minéral; il a commencé par rappeller son procédé, attendu que M. Schroetter « prétend qu'il présente de nombreux inconvénients. »

M. C. de Hauer avait montré qu'en mélangeant la lépidolithe fine-

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCV, p. 148.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIII, p. 275; *Bulletin de la Société chimique*, août 1865, p. 106.

(3) *Journal für praktische Chemie*, t. LXVIII, p. 310.

ment pulvérisée avec la moitié de son poids de plâtre et calcinant ensuite, une décomposition avait lieu : la masse frittée, étant lessivée, abandonne l'alcali qu'elle contenait. Après la précipitation d'un peu d'alumine, d'oxyde de manganèse et de sulfate de chaux contenus dans la lessive, et après la cristallisation de la majeure partie du sulfate de potasse, on peut précipiter le lithium par le carbonate de soude sous forme de carbonate de lithine. Les quantités de réactifs nécessaires à cette extraction sont, bien entendu, fort petites : ce procédé permet d'obtenir les deux tiers du lithium contenu dans le minéral.

M. Schroetter, au contraire, propose de fondre la lépidolithe et de décomposer la masse refroidie par l'acide chlorhydrique bouillant. Dans ce traitement, il est nécessaire d'employer deux parties d'acide pour une partie de minéral. Si l'on opère sur des quantités un peu considérables, cette décomposition est difficile et pénible, puisque la silice (dont la lépidolithe contient 51,3 pour $^0/_0$) entoure le minéral non encore attaqué et le préserve du contact de l'acide. Tout l'acide chlorhydrique employé dans ce traitement (comme nous l'avons dit, il faut 200 kilogr. d'acide de 1,20 de densité pour 100 kilogr. de lépidolithe) doit être neutralisé plus tard par la soude pour que le lithium puisse ensuite être précipité.

L'auteur se demande pourquoi M. Schroetter trouve ce procédé si économique et d'une si grande simplicité. Prétend-il obtenir un plus fort rendement et n'avoir qu'un moindre volume de matières à traiter? Ces deux assertions sont inexactes.

M. Schroetter se base sur une opération dans laquelle il a trait $10^{kg},500$ de lépidolithe dont il est parvenu à extraire presque tout le lithium contenu. Mais lorsqu'il s'agira d'opérer sur 1000 quintaux à la fois, comme il le propose, il sera littéralement impossible d'exécuter un travail aussi minutieux et de laver aussi soigneusement tous les résidus. Si M. Schroetter s'était donné la peine de calculer combien le traitement des $10^{kg},500$ de lépidolithe lui a coûté de main-d'œuvre, de combustible, d'appareils, etc., et s'il avait compté alors combien cela ferait pour 1000 quintaux, il aurait vu quels frais énormes entraînerait ce procédé d'extraction. Du reste, il est inutile de traiter complétement la masse minérale par l'acide si on ne lave pas soigneusement les 51 kilogr. de silice qui se séparent de chaque quintal métrique de lépidolithe, parce que cette masse si volumineuse retiendra toujours une notable quantité de lithium.

M. C. de Hauer ne voit pas pourquoi M. Schroetter attribue à sa methode l'avantage de donner un moindre volume de matières à traiter

que tous les procédés proposés jusqu'à présent, notamment le procédé basé sur la calcination de la lépidolithe avec la moitié de son poids de sulfate de chaux. Pour décomposer 100 kilogr. de lépidolithe, il faut 200 kilogr. d'acide chlorhydrique concentré et une quantité d'eau qui n'est pas spécifiée. (On dit seulement « une quantité d'eau suffisante. ») M. Schroetter ne dit pas non plus de combien ce volume de liquides, déjà assez fort, a été augmenté par l'addition des eaux de lavage : comme il n'a presque pas perdu de lithium, le volume de ces eaux de lavage devait être considérable.

L'auteur se demande enfin dans quels vases M. Schroetter entend opérer le traitement du minéral par l'acide chlorhydrique bouillant ? Cette question est insignifiante lorsqu'on opère en petit, dans un laboratoire ; mais elle devient une question capitale lorsqu'il s'agit d'opérer sur de grandes quantités à la fois et d'exploiter le procédé industriellement.

Sur la préparation des combinaisons de césium et de rubidium à l'état de pureté, par **M. W. HEINTZ** (1).

L'auteur emploie le procédé suivant pour séparer le césium et le rubidium du potassium. Il mêle la solution bouillante qui renferme les trois métaux avec une solution bouillante de chlorure de platine assez étendue pour qu'il ne se produise pas d'abord de précipité, mais que celui-ci se forme par le refroidissement. Ce précipité renferme alors, indépendamment d'une quantité notable de potassium, tout le césium et tout le rubidium contenus dans la liqueur. L'auteur a opéré sur le sel des eaux-mères de Nauheim, avec lequel il a préparé, suivant les indications de M. Bœttger, une solution contenant le césium et le rubidium.

Le précipité platinique a été réduit, à une douce chaleur, par l'hydrogène qu'on a fait arriver dans le creuset même où l'on chauffait le précipité.

Les chlorures qui restent ont été dissous dans l'eau, et la solution a été précipitée bouillante par une solution étendue et bouillante de chlorure de platine qu'on a ajouté à deux reprises en ayant soin de séparer, sur un filtre chauffé à la vapeur, le premier précipité du second. Ce dernier ayant été recueilli à son tour sur un filtre chauffé à la vapeur, on a laissé refroidir les eaux-mères. Il s'est formé un troi-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIV, p. 129. [Nouv. sér., t. LVIII.] Mai 1865.

sième précipité; celui-ci renfermait beaucoup de potassium, pas de césium et de rubidium. Le premier précipité, au contraire, renfermait très-peu de potassium, beaucoup de césium et une certaine quantité de rubidium. Le second renfermait une quantité plus notable de potassium et de rubidium, mais moins de césium. Ces précipités ont été réduits par l'hydrogène, et les solutions bouillantes des chlorures ont été précipitées de nouveau par le chlorure de platine. On a eu soin d'employer une quantité de ce chlorure renfermant un peu moins de platine que la quantité contenue dans les précipités. Après avoir fait bouillir la liqueur pendant quelque temps, on l'a filtrée bouillante et on a lavé le précipité sur un filtre chauffé à la vapeur.

En répétant cette série d'opérations, on a obtenu des précipités exempts de potassium, et l'on peut, en multipliant ces précipitations fractionnées, avoir finalement du chloroplatinate de césium exempt de chloroplatinate de rubidium. Toutefois, l'auteur ne conseille pas de pousser les précipitations fractionnées jusqu'à ce point. Pour séparer le rubidium du césium, il emploie le procédé décrit par M. Bunsen en le modifiant légèrement.

Ayant observé que le tartrate acide de rubidium exige pour se dissoudre au moins 8 fois plus d'eau que le tartrate acide de césium, il conseille d'évaporer à siccité les eaux-mères séparées du premier de ces sels, et de reprendre le résidu par une petite quantité d'eau froide. On dissout ainsi le sel de césium avec une certaine quantité de sel de rubidium. On évapore de nouveau et on expose le résidu à l'air humide sur un entonnoir, comme le recommande M. Bunsen.

Action de l'hyposulfite de soude sur quelques oxydes métalliques; par M. W. GIBBS (1).

Nickel. — Lorsqu'on fait bouillir une solution neutre de sulfate ou d'azotate de nickel avec de l'hyposulfite de soude, il se précipite du sulfure de nickel; l'addition de quelques gouttes d'acide acétique hâte cette précipitation, qui exige néanmoins, pour être complète, plusieurs heures d'ébullition. L'acide chlorhydrique empêche cette précipitation; l'ammoniaque libre la retarde.

La précipitation du sulfure est complète au bout d'une demi-heure si l'on opère à 120° dans un tube fermé. Cette réaction peut servir au dosage du nickel : à cet effet, on lave le sulfure à l'eau bouillante, on

(1) *American Journal of Science and Arts*, t. XXXVIII, p. 346. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. I, p. 10.

le sèche, puis on le calcine dans un creuset de porcelaine en l'humectant d'acide sulfurique, et l'on pèse le sulfure de nickel ainsi obtenu.

Ce sulfure est noir; fortement chauffé, il est jaune foncé; il est inaltérable à l'air. Les acides chlorhydrique et sulfurique ne l'attaquent pas; l'acide azotique le transforme en sulfate. Grillé dans un courant d'air, il se transforme en sulfate de nickel basique.

Cobalt. — Les sels de cobalt se comportent comme les sels de nickel, mais la formation du sulfure est beaucoup plus lente; elle n'est complète qu'après quelques heures dans des tubes fermés et chauffés à 120°. Le sulfure de cobalt ainsi obtenu jouit des mêmes propriétés que le sulfure de nickel, et peut servir aussi au dosage du cobalt. Si l'on a affaire à un mélange des deux métaux, on transforme leurs sulfures en sulfates que l'on pèse, puis on précipite le cobalt par l'azotite de potasse; le nickel est donné par différence.

Fer. — Les sels ferriques sont, comme on sait, tranformés en sels ferreux, et ceux-ci ne sont pas décomposés par leur ébullition avec l'hyposulfite de soude; mais si l'on opère à 130 ou 140° dans des tubes fermés, le fer se dépose à l'état de sulfure après plusieurs heures de chauffe. Ce procédé ne peut donc pas servir à séparer le fer des métaux précédents.

L'oxyde ferrique calciné étant chauffé dans un creuset avec de l'hyposulfite de soude sec, se tranforme en sulfure attaquable par l'acide chlorhydrique.

Alumine. — Lorsqu'on chauffe un sel d'alumine à 120° avec de l'hyposulfite de soude, toute l'alumine se précipite; ce précipité est facile à laver; il est presque insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré et froid, difficilement soluble à chaud.

Zinc. — Le zinc est précipité à l'état de sulfure, mélangé de soufre, lorsque l'on opère à 120 ou 140°; la précipitation est incomplète.

Manganèse. — Il n'est pas précipité par l'hyposulfite de soude dans des tubes chauffés à 120°; mais s'il y a du fer dans la liqueur, le sulfure de fer qui se précipite entraîne du manganèse.

Préparation d'un sulfite ammoniaco-cuivreux, par M. H. VOHL (1).

Lorsqu'on dissout de l'azotate ou du sulfate de cuivre dans l'eau bouillante et qu'on sursature la solution par l'ammoniaque de manière à redissoudre tout l'oxyde de cuivre qui s'est d'abord précipité,

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCV, p. 218.

puis qu'on ajoute, peu à peu, du sulfite ammoniqne et qu'on prolonge l'ébullition pendant un certain temps, la liqueur devient tout à fait incolore et tout l'oxyde cuivrique est réduit à l'état d'oxyde cuivreux. Si pendant l'opération il se précipite une poudre rouge, il faut rajouter de l'ammoniaque et du sulfite d'ammoniaque ; en général, pour opérer cette réduction, on fait bien d'employer un excès d'ammoniaque. On sursature la liqueur incolore bouillante par de l'acide acétique concentré, puis on ferme le vase hermétiquement.

Pendant le refroidissement du liquide, le sel double se dépose en belles lames hexagonales nacrées et régulières; les eaux-mères ne retiennent qu'une quantité insignifiante de sel. Il faut laver les cristaux, hors du contact de l'oxygène de l'air, avec de l'eau également privée d'oxygène par l'ébullition ; à l'abri de l'air ils se conservent très-bien. L'analyse de ces cristaux conduit à la formule :

$$Cu^2O,SO^2 + AzH^4O,SO^2.$$

M. Vohl parvint à préparer le sel de potasse correspondant à ce sel ammoniacal, en opérant de la manière suivante : Une solution d'un sel cuivrique est décomposée par un excès de potasse, dans le mélange on dirige un courant d'acide sulfureux; le précipité bleu qui s'est formé par l'addition de la potasse devient progressivement vert, jaune, puis rouge, enfin il se dissout; la solution est incolore. Pendant l'absorption de l'acide sulfureux, le liquide s'échauffe fortement, par le refroidissement il abandonne une masse dure, cristalline. Ce sel est anhydre; sa composition est analogue à celle du sel ammoniacal.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Sur un nouveau minéral, l'évansite, par M. D. FORBES (1).

Ce minéral a été trouvé par M. Brooke Evans, en Hongrie, incrustant les cavités du fer oligiste; il avait été considéré d'abord comme de l'allophanite, mais les analyses de l'auteur en font un minéral particulier.

Il est amorphe, en rognons, incolore ou d'un blanc laiteux avec des stries jaunes ou bleuâtres, translucide et d'un éclat vitreux; il est

(1) *Philosophical Magazine* [4], 28 novembre 1864, p. 341. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. I, p. 40.

cassant et sa cassure est brillante et conchoïde. Dureté = 3,5 à 4. Densité à 15° = 1,939.

Chauffée dans un tube, l'évansite perd de l'eau en décrépitant et laisse un résidu pulvérulent d'un blanc laiteux. Elle est infusible et colore faiblement la flamme en bleu verdâtre. Elle renferme quelquefois des traces de silice et de fer. Elle est soluble dans les acides et renferme de l'alumine, de l'acide phosphorique et de l'eau; point de fluor. Voici les résultats analytiques de l'auteur, qui l'ont conduit à admettre pour ce minéral la formule :

$$3\,Al^2O^3,PhO^5 + 18\,HO.$$

				Théorie.
Eau	39,29	41,18	39,37	41,89
Acide phosphorique	18,42	19,01	19,73	18,36
Alumine	40,05	38,36	41,51	39,75
Portion insoluble (silice)	1,39	1,45	1,39	»
Perte	0,85	»	»	»
	100,00	100,00	100,00	100,00

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur le dosage de l'azote dans les azotates et les azotites, par M. W. GIBBS (1).

Dans un tube à combustion, de 15 centimètres environ de longueur, jaugé et pesé avec un bon bouchon, on introduit du cuivre, et la substance pesée et mélangée de limaille de cuivre; en pesant de nouveau, on connaît le poids total du cuivre, et son volume est donné en divisant ce poids par la densité du cuivre. On met alors le tube en communication avec un tube à CaCl pesé, puis on chauffe. Après décomposition, on scelle l'extrémité libre du tube desséchant, et on le repèse ainsi que le tube à combustion, muni de son premier bouchon et refroidi. L'augmentation de poids du tube à CaCl donne l'eau contenue dans la substance et celle que pouvait contenir le cuivre; la diminution de poids du tube à combustion indique le poids de l'azote renfermé dans la substance, en tenant compte de l'eau expulsée et de l'oxygène absorbé par le cuivre. La correction relative à cette dernière quantité se fait avec une approximation suffisante en retran-

(1) *American Journal of Science and Arts*, t. XXXVII, p. 346. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. I, p. 13.

chant du volume du tube le volume du cuivre employé; le cinquième de ce volume indique alors l'oxygène absorbé.

Emploi du fluorhydrate de fluorure de potassium dans l'analyse, par M. W. GIBBS (1).

Béryl. — De la glucine débarrassée de fer et d'alumine par la méthode ordinaire, fondue avec du fluorhydrate de fluorure de potassium et reprise par l'eau, abandonne d'abord du fluorure double d'aluminium et de potassium insoluble; le carbonate d'ammoniaque ne sépare donc pas toute l'alumine. La liqueur filtrée abandonne des croûtes cristallines de fluorure double de glucinium et de potassium GlFl + KFl. Ce moyen paraît être le seul pour obtenir les composés de glucine à l'état de pureté. Pour extraire la glucine du béryl, l'auteur recommande d'opérer d'abord par la voie ordinaire et de procéder à la purification par la méthode ci-dessus. L'ammoniaque précipite toute la glucine, à l'état de pureté, du fluorure double. Cette méthode pourra servir à la séparation docimastique de la glucine et de l'alumine.

Colombite. — La colombite pulvérisée est presque totalement désagrégée par évaporation avec une solution de trois parties de fluorhydrate de fluorure de potassium. On fond le résidu dans un creuset de platine, puis on le dissout dans l'eau aiguisée d'acide fluorhydrique. La solution donne par le refroidissement des cristaux incolores de fluorure double de niobium et potassium, qu'on débarrasse complétement de fer et de manganèse par une ou deux cristallisations. Il vaut encore mieux précipiter d'abord l'étain et le tungstène par HS.

Si l'on veut préparer de l'acide hyponiobique par ce procédé, on évapore à sec la solution du fluorure double brut; on chauffe le résidu avec de l'acide sulfurique pur, aussi longtemps qu'il se dégage de l'acide fluorhydrique, puis on étend d'eau et l'on fait bouillir; tout l'acide hyponiobique se dépose. Pour le débarrasser complétement du fer, du manganèse, de l'étain et du tungstène, on ajoute à la liqueur, après que l'acide hyponiobique s'est précipité, une solution de sel de Seignette.

Fer chromé. — Le minéral, finement pulvérisé, est complétement désagrégé par la fusion pendant 10 à 15 minutes avec 4 à 5 fois son poids de KFl,FlH; en chauffant ensuite avec de l'acide sulfurique jusqu'à ce que tout l'acide fluorhydrique ait été chassé, et reprenant

(1) *American Journal and Science of Arts*, t. XXXVII, p. 346. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. I, p. 16.

par l'eau, on ajoute de la soude et l'on fait passer un courant de chlore dans la liqueur pour transformer tout le chrome en chromate, puis on précipite le fer et l'alumine par l'ammoniaque.

Cassitérite. — La désagrégation de ce minéral se fait très-bien par la même méthode. Après avoir chassé l'acide fluorhydrique par l'acide sulfurique, on fait bouillir le résidu avec de l'eau, de manière à précipiter tout l'acide stannique à peu près exempt de fer.

On voit que le fluorhydrate de fluorure de potassium est très-commode pour la désagrégation de certains minéraux. Ce sel est facile à obtenir et se conserve très-bien dans des vases de plomb ou de gutta-percha.

Séparation du cérium d'avec le lanthane et le didyme, par M. W. GIBBS (1).

Lorsqu'on chauffe un mélange de sels de ces trois oxydes avec de l'acide azotique et du peroxyde de plomb, le cérium se peroxyde entièrement, et la liqueur se colore en jaune orangé plus ou moins foncé ; cette réaction peut servir à reconnaître de très-petites quantités de cérium, il faut seulement que la combinaison soit soluble dans l'acide azotique.

Lorsque la combinaison de cérium est dissoute dans l'acide azotique concentré et portée à l'ébullition avec un grand excès de PbO^2, il se dégage beaucoup d'oxygène, et la liqueur qui s'était d'abord colorée se décolore par suite de la réduction de l'oxyde cérique; cette décoloration est liée à la production de l'azotate de plomb. En effet, ce sel empêche l'oxydation de l'oxyde céreux par le bioxyde de plomb.

Les sels céreux sont aussi oxydés par PbO^2 en présence de l'acide sulfurique étendu, mais cette oxydation n'est pas complète si l'on a affaire au sulfate double peu soluble de sodium et de cérium.

Si l'on évapore à sec la solution jaune obtenue par l'action de PbO^2 sur la solution azotique des combinaisons céreuses, et si l'on calcine légèrement le résidu, celui-ci ne cède à l'eau bouillante additionnée de quelques gouttes d'acide azotique que le lanthane et le didyme, s'il y en a, tandis que le cérium reste à l'état d'une combinaison basique insoluble dans l'eau. Pour retirer le lanthane et le didyme de la solution, on précipite le plomb par HS, puis le lanthane et le didyme par l'acide oxalique. Quant au cérium, on le retrouve en dissolvant le

(1) *American Journal of Science and Art.* t. XXXVII' p. 346. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. I, p. 14.

résidu dans l'acide azotique fumant, séparant le plomb par l'acide sulfhydrique et précipitant le cérium à l'état d'oxalate.

On peut doser facilement le cérium (ainsi que le lanthane et le didyme) à l'état d'oxalate. A cet effet, on dissout la combinaison dans de l'eau aiguisée d'acide sulfurique ou chlorhydrique, et l'on étend de beaucoup d'eau (environ 1/2 litre d'eau pour 1 gramme de cérium); on fait bouillir et l'on ajoute une solution bouillante d'acide oxalique ou d'oxalate d'ammoniaque; on recueille le précipité grenu sur un filtre, on le lave à l'eau bouillante, puis, perçant le filtre, on fait tomber le précipité dans un creuset pesé; on évapore à sec à 100° et l'on pèse. Cet oxalate a pour composition

$$CeO,C^2O^3 + 3HO.$$

Séparation quantitative du cérium d'avec l'yttria, l'alumine, la glucine, le fer, le manganèse et l'urane. — Cette séparation se fait facilement à l'aide du sulfate de soude, à cause de l'insolubilité complète dans ce sel du sulfate double de soude et de cérium. On dissout les oxydes dans l'acide sulfurique et l'on ajoute du sulfate de soude en grand excès, à l'état cristallisé; le sel double se précipite aussitôt; on le recueille sur un filtre et on le lave avec une solution concentrée et chaude de sulfate de soude; lorsque les eaux de lavage ne contiennent plus que du sulfate de soude, on redissout le précipité dans l'acide chlorhydrique et on précipite le cérium à l'état d'oxalate.

Sur le dosage volumétrique des chromates, par **E. C. RUBE** (1).

L'auteur base sa méthode volumétrique sur la propriété que possède l'acide chromique de transformer le cyanure jaune en cyanure rouge : 1 équivalent d'acide chromique oxyde 3 équivalents de cyanure jaune. Il dissout 40 grammes de cyanure jaune dans de l'eau qu'il étend ensuite de manière à en faire 1 litre, puis il dissout un poids connu (0gr,3 à 0gr,7) dans 150c.c environ d'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, puis il ajoute à l'aide d'une burette la solution du cyanure jaune jusqu'à ce qu'il y ait un léger excès de ce dernier. Pour reconnaître ce moment, on étend sur une assiette une solution très-acide de protochlorure de fer, puis on y met avec une baguette une goutte de l'essai; tant que le cyanure jaune se transforme en cyanure rouge, il se forme sur l'assiette une tache brune, mais dès que le cyanure jaune est en excès, la tache devient d'un bleu verdâtre.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. xcv, p. 53 (1865), n° 9.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur quelques dérivés de l'acétone et sur sa transformation en allylène, par MM. G. BORSCHE et R. FITTIG (1).

Pour préparer la dichloracétone $C^3H^4Cl^2O$ on fait passer du chlore dans de l'acétone refroidie, jusqu'à ce qu'elle se colore en vert jaune; on fait bouillir pendant quelques heures dans un réfrigéraut incliné pour chasser l'acide chlorhydrique formé, et on soumet le liquide obtenu à la distillation fractionnée. La dichloracétone pure bout à 120° centigr. et a une odeur éthérée agréable. Les chimistes qui jusqu'à présent ont étudié ce corps ont remarqué qu'il attaquait fortement les yeux; mais suivant les auteurs, c'est une autre combinaison accompagnant la dichloracétone qui produit cet effet; ils sont parvenus à l'éloigner complétement par des distillations fractionnées.

Action du perchlorure de phosphore sur la dichloracétone. — En faisant réagir pendant deux jours environ du perchlorure de phosphore sur la dichloracétone dans un matras mis en communication avec un réfrigérant permettant aux vapeurs condensées de refluer, la dichloracétone se transforme en partie en chlorure de dichloracétone

$$C^3H^4Cl^4.$$

Le produit est débarrassé d'oxychlorure de phosphore et de perchlorure de phosphore non décomposé par des lavages à l'eau, desséché avec du chlorure de calcium, puis soumis à des distillations répétées. Le chlorure de dichloracétone est une huile incolore, d'une odeur particulière, assez agréable, bouillant à 153° centigr. Sa densité est 1,47 à 13° centigr. Il ne répand pas de fumée à l'air et brûle avec une flamme très-fuligineuse. Sa formation s'explique par l'équation suivante :

$$C^3H^4Cl^2O + PhCl^5 = C^3H^4Cl^4 + PhCl^3O.$$

Il est différent du dichlorure de propylène bichloré, qui, d'après M. Cahours, bout entre 195 et 200° centigr. (2).

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIII, p. 111. [Nouv. sér., t. LVII.] Mars 1865.

(2) L'éther glycique bichlorhydrique $C^3H^4Cl^2$ préparé par M. Reboul au moyen de la trichlorhydrine forme, en se combinant directement avec 2 atomes de chlore, un composé bouillant à 164° centigr. et possédant des propriétés différant de celles des deux combinaisons en question. Ce fait a été constaté par M. Pfeffer au laboratoire de Goettingen.

Il se produit en même temps une petite quantité d'un liquide incolore, bouillant à 194° centigr. C'est du chlorure de trichloracétone

$$C^3H^3Cl^5$$

auquel donne naissance une certaine quantité de trichloracétone, qui se trouve mélangée à la dichloracétone et qui, comme on sait, se forme par l'action prolongée du chlore sur l'acétone.

Action des alcalis sur les chlorures de di- et de trichloracétone. — La potasse caustique solide agit énergiquement sur une dissolution alcoolique de chlorure de dichloracétone; le mélange entre en ébullition et il se sépare du chlorure de potassium. On chauffe pendant quelque temps en faisant refluer les vapeurs condensées au moyen d'un réfrigérant incliné. On ajoute de l'eau, et il se sépare un liquide qui, purifié par des distillations fractionnées, bout entre 115 et 116° centigr. Sa formule est :

$$C^3H^3Cl^3.$$

On voit que le chlorure de dichloracétone se décompose comme son isomère le dichlorure de propylène bichloré. Les auteurs appellent le composé $C^3H^3Cl^3$, isopropylène trichloré; les propriétés du propylène trichloré étant connues d'une manière insuffisante, ils n'affirment pas que ces deux combinaisons soient identiques. Toutefois M. Friedel ayant fait voir que le composé C^3H^5Cl dérivé du méthylchloracétol est identique avec le propylène monochloré, il semble que l'isopropylène trichloré ne doive pas être différent du propylène trichloré.

L'isopropylène trichloré est un liquide d'une odeur aromatique agréable, insoluble dans l'eau, d'une saveur sucrée et brûlante à la fois et d'une densité de 1,387 à 14° centigr.

Une dissolution alcoolique d'ammoniaque agit comme la potasse sur le chlorure de dichloracétone, sans produire d'autres composés.

Le chlorure de trichloracétone est décomposé par la potasse alcoolique; il se forme un liquide de la composition $C^3H^2Cl^4$, bouillant à 165° centigr.

Action du sodium sur le chlorure de dichloracétone. — L'action du sodium sur le chlorure de dichloracétone est des plus violentes; aussi pour la modérer convient-il d'ajouter des carbures d'hydrogène bouillant au-dessus de 100° centigr., provenant de la benzine du commerce et purifiés par des distillations répétées sur du sodium. Pour 1 volume de chlorure on prend 4 volumes de ces carbures. Il se dégage dans

ce cas de l'allylène pur (1), qu'on fait absorber par du brome; on obtient un liquide qui, purifié par la distillation, bout entre 130 et 131° centigr., et consiste en bromure d'allylène.

$$C^3H^4Br^2.$$

Il est incolore, insoluble dans l'eau, d'une odeur aromatique et d'une saveur sucrée. Sa densité est 2,00 à 15° centigr.

Il est isomérique avec l'éther glycique bibromhydrique, bouillant à 153° centigr. d'après M. Reboul, et avec le propylène bibromé bouillant à 120° centigr. suivant M. Cahours.

Dans l'obscurité, le dibromure d'allylène absorbe deux atomes de brome et se transforme en un liquide non volatil sans décomposition, qui est le tétrabromure

$$C^3H^4Br^4.$$

Action du chlore sur le chlorure de dichloracétone et sur l'isopropylène trichloré. — Le chlore agit sur l'isopropylène trichloré à froid et à la lumière diffuse. Le chlorure de dichloracétone n'est attaqué par le même agent qu'à chaud et à la lumière du soleil. Il se dégage de l'acide chlorhydrique et il se forme le composé

$$C^3H^3Cl,Cl^4$$

qui est solide, cristallise en prismes groupés en étoiles et rappelle l'odeur du sesquichlorure de carbone. Il se sublime à la température ordinaire sous forme de petits tétraèdres brillants.

Action de l'iodure de potassium sur la dichloracétone. — Une dissolution alcoolique d'iodure de potassium décompose la dichloracétone au bout de quelque temps à froid, rapidement à chaud. Il se sépare du chlorure de potassium; la liqueur se colore par suite de la mise en liberté de l'iode et prend l'odeur caractéristique de l'acroléine. Lorsqu'on chasse l'alcool par la distillation et qu'on ajoute de l'eau, il se sépare une huile noire, épaisse, qu'on ne parvient pas à purifier. L'eau additionnée d'un peu d'ammoniaque la transforme en cristaux jaunes d'iodoforme, et il se produit en même temps de l'acétamide. Les alcalis en dissolution étendue et le carbonate de soude la décomposent également; il se produit de l'iodoforme et de l'acide acétique (2).

(1) M. Friedel a déjà montré qu'on obtient de l'allylène par l'action de l'alcool sodé sur le propylène chloré dérivé de l'acétone.

(2) Les recherches des auteurs sur les composés bromés de l'allylène s'accordent avec celles que M. Oppenheim a publiées dans le *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. II, p. 6. Juillet 1864. (*Rédact.*)

Sur quelques dérivés de l'acroléine, par M. ARONSTEIN (1).

On sait que M. Geuther et M. Wurtz, en faisant agir la potasse alcoolique sur le chlorure d'éthylidène (aldehydchlorid), ont obtenu le chlorure de vinyle, et que M. Wurtz a fait la synthèse de l'acétal par l'action de l'éthylate de soude sur le bromure d'éthylidène (aldehydbromid). Pensant que le chlorure d'acroléine $C^3H^4Cl^2$ se comporterait d'une manière analogue, l'auteur a soumis ce corps à l'action d'une solution alcoolique de potasse dans des tubes fermés et chauffés à 130°. Le contenu des tubes, traité par une solution de chlorure de calcium, donne un liquide insoluble qui, soumis à la distillation fractionnée, fournit une petite quantité d'un produit passant de 50 à 60°, qui est probablement C^3H^3Cl, tandis que la majeure partie distille de 115 à 120°, et a pour composition C^5H^9ClO; la formation de ce produit a lieu par la substitution du résidu C^2H^5O à un atome de chlore. L'auteur l'envisage comme un acétal mixte

$$(C^3H^4)''\left\{\begin{matrix}Cl\\ C^2H^5O\end{matrix}\right. ;$$

il représente aussi une combinaison de chlorure d'éthyle et d'acroléine, mais ces deux corps ne s'unissent pas directement (2).

L'action de l'éthylate de soude sur le chlorure $C^3H^4Cl^2$ donne naissance à un produit bouillant de 140 à 145°, et qui présente la composition de l'acétal acrylique

$$(C^3H^4)''\left\{\begin{matrix}C^2H^5O\\ C^2H^5O\end{matrix}\right. .$$

L'acétal ordinaire est un isomère du diéthylglycol de M. Wurtz; l'acétal acrylique présente probablement les mêmes relations avec le dérivé éthylique de l'allylglycol, qui n'est pas encore connu.

Action du brome sur l'acroléine. — M. Redtenbacher a déjà observé que cette action donne naissance à un liquide oléagineux qu'il n'a pas étudié. L'auteur a repris ces recherches pensant arriver à un bromure d'acryle, analogue au chlorure que donne l'aldéhyde sous l'influence

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. I, p. 33.

(2) M. Geuther a démontré l'identité de ce composé avec l'éthyl-monochlorhydrine du glycide (voir l'article suivant) et celle du composé suivant avec l'éther diéthylique du glycide

$$C^3H^4\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}O^2.$$

Ed. W.

du chlore, et espérant que ce bromure d'acryle pourrait être le point de départ de beaucoup de combinaisons acryliques. En outre, la nature de l'acroléine, qui est un corps non saturé, rendait cette étude intéressante.

Le brome agit très-énergiquement sur l'acroléine; il faut opérer dans un mélange réfrigérant; le liquide résultant de cette action est jaunâtre, épais, bouillant entre 130 et 150° en se décomposant et en émettant des vapeurs bromhydriques. L'analyse de ce corps n'a pas donné de résultats exacts; elle a fait voir néanmoins qu'il résulte de la fixation de 2 atomes de brome. L'auteur s'est assuré que ce n'est ni du bromure de bromopropionyle, ni de l'allylalcool bromé, ni enfin de l'aldéhyde propylique bromée; il se propose de poursuivre cette étude.

Action du chlore sur l'acroléine. — Le chlore est avidemment absorbé par l'acroléine; il en résulte un liquide épais, blanc, se colorant peu à peu en vert et en noir, et devenant de plus en plus visqueux. L'eau froide le transforme en un corps blanc poisseux; il se décompose par la distillation. Traité par le bisulfite de soude, il donne quelques rares cristaux. Traité par l'alcool absolu, ce corps s'échauffe, et l'eau sépare alors du mélange un liquide très-fluide, mais ne distillant pas non plus sans décomposition; néanmoins le thermomètre se maintient assez longtemps entre 150 et 155°. Le corps qui passe à cette température a pour formule :

$$C^3H^4OCl^2C^2H^6O.$$

M. Kekulé, partant de la transformation de l'acide crotonique en acide butyrique, émit l'opinion que l'acide acrylique devait pouvoir fixer 2 atomes d'hydrogène; M. Linnemann a confirmé cette supposition en transformant cet acide en acide propionique par l'action de l'amalgame de sodium; il a transformé de même l'acroléine en alcool propionique; l'action du chlore et du brome se rattache à ces faits, car l'acroléine peut fixer 2 atomes de ces éléments, et les corps qui en résultent, n'étant pas à l'état de saturation, peuvent encore s'unir directement à une molécule d'alcool.

Le cyanogène ne se combine pas directement avec l'acroléine.

Acroléine et chlorure d'acétyle. — Il peut arriver que l'acroléine se combine avec 1 ou avec 2 molécules de chlorure d'acétyle. Lorsque l'on chauffe à 100° de l'acroléine avec 2 molécules de chlorure d'acétyle, il en résulte un liquide plus dense que l'eau et indécomposable par ce liquide lorsque le contact n'est pas prolongé. Distillé, ce li-

quide bout de 140 à 145° en se décomposant en partie en acroléine et chlorure d'acétyle. La portion non décomposée a pour formule

$$C^3H^4O + 2(C^2H^3OCl).$$

A chaud, ce corps est rapidement décomposé par l'eau et cela en acroléine, acide acétique et acide chlorhydrique. -

Acroléine et chlorure de benzoïle. — Ces deux corps ne s'unissent pas pour former une combinaison analogue à la précédente.

Sur quelques dérivés chlorés de l'acroléine, sur la métacroléine et sur l'aldéhyde, par M. GEUTHER (1).

Action du perchlorure de phosphore sur l'acroléine. — MM. Geuther et Hübner ont déjà fait voir que cette action donne naissance à du *chlorure d'acroléine* bouillant à 84°,5, et à des produits supérieurs dont l'un a probablement la même composition que celui-ci. Pour éclaircir ce fait, l'auteur a repris ces expériences en opérant sur de plus grandes quantités; avant de soumettre le produit à la distillation, il l'a traité par l'eau afin de détruire l'oxychlorure de phosphore produit et l'excès de perchlorure. Il se sépare ainsi un liquide huileux qui, séché sur du chlorure de calcium, commence à bouillir à 84°; la température s'élève peu à peu à 180° et le résidu se charbonne. Après divers fractionnements, on a soumis à l'analyse le produit bouillant à 102°, et il a présenté la composition du chlorure d'acroléine $C^3H^4Cl^2$ comme la portion bouillant à 84°. Ce liquide bouillant à 102° est identique avec la dichlorhydrine du glycide de M. Reboul; cette identité est mise en évidence par les propriétés physiques et par l'action du brome qui, dans les deux cas, donne naissance au composé $C^3H^4Cl^2Br^2$ bouillant à 220°, action qui a lieu sans production d'acide bromhydrique. Il y a probablement aussi identité avec l'*épidichlorhydrine* de MM. Berthelot et de Luca.

En faisant agir le chlorure d'acroléine sur l'éthylate de soude, MM. Geuther et Hübner ont obtenu deux produits, l'un très-volatil, C^3H^3Cl, et l'autre bouillant à 110°, moins riche en chlore. Ce dernier constitue la monochlorhydrine du glycide éthylique

$$C^5H^9OCl = C^3H^4(C^2H^5)O,Cl.$$

Chauffé dans un tube à 100°, avec un excès d'éthylate de soude, ce

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. I, p. 24.

composé abandonne son chlore et se tranforme en éther du glycide diéthylé

$$C^7H^{14}O^2 = C^3H^4(C^2H^5)^2O^2.$$

Les mêmes corps ont été obtenus dans les mêmes circonstances par M. Aronstein, mais ce chimiste les envisage différemment; il pense que le type de l'acroléine y existe encore; il les considère, la première, comme une combinaison d'acroléine et de chlorure d'éthyle, ou comme un acétal mixte, et la seconde, comme l'acétal éthylé de l'acroléine. L'auteur combat cette manière de voir et maintient l'identité de ces composés avec les combinaisons du glycide.

Dans la préparation du chlorure d'acroléine, on obtient un produit bouillant à 152° et présentant la composition de la trichlorhydrine $C^3H^5Cl^3$ qui bout à la même température; l'action de la potasse produit sur ce corps, comme sur la trichlorhydrine, l'éther du glycide de M. Reboul.

D'après M. Berthelot, l'oxyde d'argent transforme la trichlorhydrine en glycérine; l'auteur n'ayant pas réussi cette substitution inverse avec son dérivé de l'acroléine, a soumis l'assertion de M. Berthelot à une vérification, et, opérant dans les deux cas de la même manière, il n'a pas obtenu traces de glycérine. En faisant agir le sodium sur la trichlorhydrine, il se forme de l'*allyle;* le composé de M. Geuther se comporte de même. Il y a donc identité entre ce corps et la trichlorhydrine.

Pour que la trichlorhydrine puisse prendre naissance par l'action du chlorure de phosphore sur l'acroléine, il faut la présence de l'acide chlorhydrique; celui qui se forme par l'action de l'humidité sur le perchlorure suffit pour expliquer sa production; mais si l'on veut préparer ainsi des quantités notables de trichlorhydrine, l'auteur opère sur le chlorhydrate d'acroléine anhydre. L'action est très-lente à froid; à chaud, le mélange fond, il se dégage HCl; lorsqu'elle est terminée, on verse le mélange dans de l'eau pour détruire les combinaisons chlorées du phosphore; le liquide insoluble, qui reste après ce traitement, passe presque en totalité à 150° et présente tous les caractères physiques et chimiques de la trichlorhydrine pure.

Métacroléine. — Ce corps cristallisé, qui offre la même composition que l'acroléine, a été obtenu précédemment par MM. Cartwell et Geuther, en faisant agir la potasse sur le chlorhydrate d'acroléine; seulement la quantité de ce corps qui se produit est inférieure à la quantité théorique; cela tient à une réaction secondaire mise, du reste, en évi-

dence par la production d'acétate et de formiate de potasse. En opérant avec la soude, le rendement en métacroléine est encore plus faible, et cela parce que la température a besoin d'être élevée davantage. Les propriétés de la métacroléine ont déjà été décrites, mais l'auteur rectifie ce qui a trait à sa densité, qui avait été indiquée comme plus faible que celle de l'eau; elle est en réalité égale à 1,03, à 8°.

Soumise à l'action du perchlorure de phosphore, la métacroléine donne les mêmes produits que l'acroléine elle-même.

La métacroléine se dissout à froid dans l'acide acétique anhydre; si l'on porte cette dissolution à 150° pendant 6 heures, dans un tube fermé, il se produit du biacétate d'acroléine bouillant à 180°.

La métacroléine ne s'unit pas à l'ammoniaque.

Elaldéhyde. — Lorsque l'on ajoute peu à peu de l'élaldéhyde à du perchlorure de phosphore, en refroidissant la cornue, il y a élévation de température (moins qu'avec l'aldéhyde ordinaire), et la réaction s'achève facilement sans production de vapeurs chlorhydriques; les seuls produits de la réaction sont, comme par l'aldéhyde, de l'oxychlorure de phosphore et du chlorure d'éthylidène (aldéhydchlorid) bouillant à 58°,7.

L'élaldéhyde, chauffée à 160° avec de l'acide acétique anhydre, donne du biacétate d'aldéhyde. Chauffée avec de l'ammoniaque, l'élaldéhyde ne s'y combine pas.

En comparant l'élaldéhyde et la métacroléine, on voit que, dans les mêmes circonstances, ces deux corps se comportent de la même manière; c'est-à-dire que, vis-à-vis du perchlorure, du perchlorure de phosphore ou de l'acide acétique anhydre, ces corps sont transformés comme le seraient l'aldéhyde et l'acroléine elles-mêmes, et qu'en présence de l'ammoniaque ils sont indifférents.

Sur un nouveau mode de formation de la diéthylchlorhydrine, par M. ALSBERG (1).

Lorsque l'on dirige un courant d'acide chlorhydrique sec dans un mélange d'acroléine et du double de son volume d'alcool absolu, on obtient un liquide dense et épais; l'action est terminée lorsque le liquide se sépare nettement en deux couches; on enlève la couche supérieure qui est de l'alcool et on lave rapidement la couche inférieure

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. I, p. 38.

avec de l'eau, puis on la sèche. L'auteur représente la composition de ce liquide par

$$\left(C^3H^5,\ \frac{O}{C^2H^5},\ \frac{O}{C^2H^5},\ Cl\right) \text{ ou } \left.\begin{matrix} C^3H^2HOHO \\ 2\,(C^2H^4HO) \end{matrix}\right\} HCl \text{ (1)}.$$

Cette formule représente la diéthylchlorhydrine. Ce liquide ainsi préparé possède une odeur douce et éthérée; sa densité à 10°,5 est égale à 1,03. La diéthylchlorhydrine de MM. Reboul et Lourenço bout à 184° et donne par l'action de l'éthylate de soude de l'éther triéthylglycérique; l'auteur a réussi à opérer la même transformation avec la diéthylchlorhydrine dérivée de l'acroléine; il y a donc identité entre ce corps et celui de MM. Reboul et Lourenço.

Dans un précédent travail (2), l'auteur a préparé les éthers glycérique, triméthylique, triéthylique et triamylique, par l'action des alcools correspondants sur l'acroléine en présence de l'acide acétique. Il a particulièrement étudié l'éther triéthylglycérique. Celui-ci constitue un liquide peu soluble dans l'eau, bouillant à 186°. Il pense, en outre, avoir obtenu l'acide hexacrylique de M. A. Claus par l'action de l'éthylate de soude sur l'acroléine.

Action de l'amalgame de sodium sur l'oxalate d'amyle, par M. GERDEMANN (3).

On sait que M. Lœwig, en faisant agir l'amalgame de sodium sur l'oxalate d'éthyle, a obtenu l'éther d'un acide tribasique, l'acide désoxalique. M. Lœwig pense que l'acide oxalique seul entre dans la réaction et que le radical alcoolique reste passif. Supposant qu'il n'en était peut-être pas ainsi, l'auteur a soumis à la même réaction l'oxalate d'amyle; il n'y a pas eu formation d'un nouvel acide, comme cela aurait lieu si le radical prenait part à la réaction; le produit de celle-ci a été du *désoxalate d'amyle*. L'opinion de M. Lœwig se trouve donc justifiée.

(1) Ou plus simplement, il nous semble :

$$\left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ 2C^2H^5 \end{matrix}\right\} O^2. \\ Cl$$

(*Rédact.*)

(2) *Iena Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaften*, t. I, p. 158.

(3) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. I, p. 49.

Sur la composition de l'essence de laurier, par **M. C. BLAS** (1).

L'auteur a examiné une essence de laurier d'une grande pureté, provenant de la fabrique de M. Zeise, à Altona. L'essence brute est un liquide un peu épais, d'un jaune verdâtre, d'une odeur rappelant à la fois celle du laurier et celle d'essence de térébenthine. Il tache le papier, est faiblement acide et a une densité de 0,932 à 15 centigr.

L'essence soumise à la distillation fournit un liquide bouillant au-dessous de 200° centigr. Purifié par la distillation fractionnée et la rectification sur du sodium, il donne un liquide bouillant à 164° centig., d'une densité de 0,908 à 15° centigr. Sa composition est exprimée par la formule $Ꞓ^{10}H^{16}$; il a une odeur rappelant celle de l'essence de térébenthine et un pouvoir rotatoire = — 23,35 à 16° centigr.

La portion d'essence bouillant au-dessus de 200° centigr., traitée par une lessive faible de potasse, fournit une huile qu'on soumet à la distillation fractionnée et à la rectification sur du sodium dans un courant d'hydrogène. On obtient ainsi un liquide de la composition $Ꞓ^{15}H^{24}$, d'une odeur rappelant un peu celle d'essence de térébenthine. Il est neutre, limpide, bouillant à 250° centigr., à une densité de 0,925 à 15° centigr. et un pouvoir rotatoire = — 7,22 à 15° centigr.

La dissolution alcaline débarrassée de ces deux hydrogènes carbonés ne renferme pas d'acide eugénique (2). En la sursaturant avec de l'acide sulfurique étendu, il se sépare à chaud une huile colorée en jaune verdâtre, soluble dans l'alcool et l'éther. Il n'a pas été possible de la décolorer ni par le charbon animal, ni par la distillation dans un courant d'hydrogène. Cette huile est de l'acide laurique $Ꞓ^{12}H^{24}Θ^{2}$. Mise en digestion avec de l'oxyde de plomb, elle forme un sel insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant. On obtient l'acide impur et coloré en décomposant le sel de plomb par l'hydrogène sulfuré, mais au moyen du sel de baryte on le prépare à l'état de pureté et on parvient à éliminer la matière colorante, qui est un carbure d'hydrogène huileux.

L'acide laurique se présente sous forme d'écailles brillantes; il fond à 42° centigr.

Son sel d'argent est un précipité blanc volumineux, insoluble dans

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIV, p. 1. [Nouv. sér., t. LVIII.] Avril 1865.

(2) M. J. H. Gladstone, dans un travail sur différentes essences, a cité l'acide eugénique parmi les composés que renferme l'essence de laurier.

l'eau et dans l'alcool à froid; on le prépare en décomposant l'azotate d'argent par le laurate d'ammoniaque.

Le sel de potasse est soluble dans l'eau et dans l'alcool; une grande quantité d'eau le décompose, et il se produit un sel acide.

Sur la décomposition de l'essence de moutarde par l'hydrogène naissant, par M. C. OESER (1).

Lorsqu'on ajoute à une dissolution alcoolique d'essence de moutarde du zinc métallique et de l'acide chlorhydrique, il se dégage à la température ordinaire de l'hydrogène sulfuré et de l'acide carbonique. Au bout de quelques jours, on soumet le liquide à la distillation pour chasser l'alcool et l'essence de moutarde non décomposée. On sursature avec de la potasse et on distille jusqu'à ce que le liquide volatilisé ne présente plus de réaction alcaline. Ce liquide, acidifié avec de l'acide chlorhydrique, laisse déposer par l'évaporation d'abord des cristaux cubiques de sel ammoniac, ensuite des aiguilles déliquescentes de chlorhydrate d'allylamine.

L'allylamine qu'on obtient en décomposant le chlorhydrate par la potasse et en distillant est un liquide incolore, assez mobile, d'une odeur ammoniacale pénétrante et légèrement alliacée qui provoque l'éternuement et le larmoiement. Elle a une saveur brûlante, bout à 58° centigr. et a une densité de 0,864 à 15° centigr. Elle brûle avec une flamme éclairante, se mélange avec l'eau en toutes proportions en dégageant de la chaleur, précipite l'alumine, les oxydes de fer, de mercure, de cuivre et d'argent de leurs combinaisons; les deux derniers sont solubles dans un excès de base.

Le sulfate d'allylamine neutre forme des cristaux agglomérés en barbes de plume, inaltérables à l'air. La réaction qui donne naissance à l'allylamine s'exprime de la manière suivante :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}CAz\\C^3H^5\end{matrix}\right\}S}_{\text{Essence de moutarde.}} + H^4O^2 = \underbrace{\left.\begin{matrix}C^3H^5\\H^2\end{matrix}\right\}Az}_{\text{Allylamine.}} + H^2S + CO^2.$$

Sur les sels de l'acide malonique, par M. B. FINKELSTEIN (2).

On prépare l'acide malonique en faisant bouillir pendant quelque temps une partie d'éther monochloracétique avec 2 parties de cyanure

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIV, p. 7. [Nouv. sér., t. LVIII.] Avril 1855.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIII, p. 338. [Nouv. sér., t. LVII.] Mars 1865.

de potassium dissous dans 4 parties d'eau, et en chauffant l'acide cyanacétique ainsi obtenu avec un excès de potasse. L'acide malonique est précipité par l'acétate de plomb, le malonate de plomb est décomposé par de l'acide sulfurique faible. Purifié par des cristallisations dans l'éther, l'acide malonique se présente le plus souvent sous la forme de petites feuilles cristallines peu colorées; lorsque l'évaporation s'opère lentement, les cristaux sont volumineux.

L'acide malonique forme des sels acides et des sels neutres avec les oxydes métalliques. Ils sont peu solubles dans l'eau, à l'exception des sels alcalins. Ils sont solubles dans les acides malonique, acétique et azotique. On les obtient en saturant l'acide malonique par l'oxyde ou le carbonate métallique correspondant, ou encore en décomposant l'acide malonique neutralisé par l'ammoniaque, au moyen de sels métalliques neutres.

Le malonate acide de potasse, $\left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\} C^6H^2O^6 + HO$, cristallise en grands prismes incolores.

Le malonate neutre constitue une masse cristalline déliquescente.

Le malonate acide de soude forme des cristaux transparents.

Le malonate acide d'ammoniaque est cristallin et déliquescent.

Le malonate de baryte, $2BaO,C^6H^2O^6$, est un précipité blanc floconneux. Dissous dans l'eau bouillante, il laisse déposer des aiguilles blanches, soyeuses, renfermant 2 équivalents d'eau.

Le malonate de chaux, $2\{2CaO,C^6H^2O^6\} + 7HO$, forme des agglomérations d'aiguilles soyeuses, insolubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau bouillante.

Selon la température et la concentration de la liqueur, on obtient trois *malonates de magnésie* dont voici la formule :

1) $2MgO,C^6H^2O^6 + 4HO$; 2) $2MgO,C^6H^2O^6 + HO$,

et 3) $2MgO,C^6H^2O^6 + 2HO$.

Le malonate d'oxydule de manganèse, $2MnO,C^6H^2O^6 + 4HO$, se présente sous la forme de petits prismes à quatre faces d'un rouge pâle. Il est peu soluble dans l'eau.

Le malonate d'oxydule de cobalt, $2CoO,C^6H^2O^6 + 4HO$, est une poudre cristalline, brun rouge, peu soluble dans l'eau.

Le malonate d'oxydule de nickel, $2NiO,C^6H^2O^6 + 4HO$, est une poudre cristalline d'un bleu verdâtre, composée de petits cubes microscopiques, peu soluble dans l'eau.

Le malonate d'oxyde de zinc, $2ZnO,C^6H^6O^6 + 5HO$, forme de petits cristaux incolores.

Le malonate d'oxyde de cadmium, $2ClO,C^6H^2O^6$, est amorphe et déliquescent.

Le malonate neutre d'oxyde de cuivre, $2\{2CuO,C^6H^2O^6\} + 15HO$, forme de petits cristaux bleus très-brillants.

Le malonate de cuivre basique, $4CuO,C^6H^2O^6$, est une poudre d'un bleu vert, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide acétique.

Le malonate d'oxyde de plomb, $2PbO,C^6H^2O^6$, est un précipité cristallin blanc formé de cristaux microscopiques.

Le malonate d'oxyde d'argent, $2AgO,C^6H^2O^6$, est un précipité cristallin. Chauffé au delà de 100° centigr., il détone en laissant de l'argent métallique.

Le malonate d'oxyde d'éthyle, $2(C^4H^5O),C^6H^2O^6$, est un liquide incolore, plus dense que l'eau, d'une odeur aromatique faible, agréable, d'une saveur amère, bouillant à 195° centigr.

M. Knop a reconnu que les cristaux d'acide malonique appartenaient au système triclinométrique. (Prisme oblique dissymétrique.) Il n'est donc pas isomorphe avec l'acide succinique.

Sur quelques dérivés de l'acide pyrotartrique, par M. Th. SWARTS (1).

L'acide bromhydrique se combine directement à l'acide itaconique $C^5H^6O^4$. Lorsqu'on chauffe ces deux corps dans un tube scellé, il se forme des cristaux mamelonnés blancs, peu solubles dans l'eau froide, ressemblant beaucoup à l'acide pyrotartrique et ayant pour composition $C^5H^7BrO^4$, c'est-à-dire celle de l'acide pyrotartrique monobromé ; l'auteur appelle ce corps *acide itapyrotartrique monobromé*. Il fond à 130° et reste longtemps liquide lorsqu'il a été complétement fondu. Le nitrate d'argent ne le modifie pas à froid ; mais à l'ébullition, l'acide bromhydrique est enlevé.

Acide itapyrotartrique monochloré. — L'acide itaconique se combine de même avec l'acide chlorhydrique, mais plus difficilement ; il faut élever la température à 160°. L'acide qui résulte de cette combinaison ressemble au précédent ; il fond à 145°. L'oxyde d'argent décompose cet acide à froid ; il se forme du chlorure d'argent et un sel d'argent peu soluble dans l'eau froide, mais soluble à l'ébullition. Cette réac-

(1) *Bulletin de l'Acad. royale de Belgique*, 2e sér., t. XVIII, n° 11.—*Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. I, p. 52.

tion ne peut donner naissance qu'à de l'itaconate d'argent ou au sel d'argent d'un acide $C^5H^8O^5$ dérivé de l'acide chloré par la substitution de HO à Cl; le sel différant beaucoup de l'itaconate, la réaction se fait sans doute dans ce dernier sens. L'auteur poursuit cette étude.

Acide itapyrotartrique monoiodé. — Cet acide se forme plus difficilement que les précédents, et sa purification est aussi difficile. Il forme des cristaux mamelonnés blancs, peu solubles, fusibles à 135° et décomposables à 180° en perdant de l'iode; le nitrate d'argent le décompose déjà à froid.

Lorsque dans la préparation de ce corps on emploie un excès d'acide iodhydrique, il se sépare de l'iode et il ne se fixe que de l'hydrogène, comme cela a déjà été observé dans d'autres cas par M. Kekulé; le produit de la réaction est alors de l'acide pyrotartrique.

Le chlore et le brome s'unissent facilement aux corps non saturés; mais l'iode, malgré ses analogies, non-seulement ne s'unit pas toujours, mais même, si le corps iodé correspondant doit se produire indirectement, il peut arriver que l'iode se sépare. Ainsi l'iode ne se combine pas à l'acide itaconique, et si l'on met en présence de l'acide itapyrotartrique bibromé avec de l'iodure de potassium, il se forme du bromure de potassium, et au lieu d'acide itapyrotartrique biiodé, un dépôt d'iode et de l'acide itaconique.

Acide itapyrotartrique bichloré. — Ce corps se forme par l'addition de 2 atomes de chlore à une molécule d'acide itaconique. Il est soluble dans l'eau et cristallise de sa solution sirupeuse en gros et beaux cristaux; sa solution se décompose par l'ébullition.

L'auteur a encore cherché à combiner l'acide itaconique avec d'autres groupes du type HCl; il a réussi notamment avec le chlorure d'acétyle.

L'acide citraconique, soumis aux mêmes agents, se transforme en acide mésaconique.

Sur un mode de formation de l'acide homotoluique, par M. Al. POPOFF (1).

MM. Erlenmeyer et Ad. Schmitt ont transformé l'acide cinnamique en acide homotoluique, en faisant d'abord agir le brome, puis en soumettant l'acide bibromo-cinnamique ainsi obtenu à l'action de l'hydrogène naissant. L'auteur a opéré cette transformation en réduisant

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. I, p. 111.

directement l'acide cinnamique par l'acide iodhydrique. Cette transformation a lieu sans doute en vertu des deux équations

$$C^9H^8O^2 + HI = C^9H^9IO^2$$

Acide cinnamique. — Acide iodhomotoluique.

$$C^9H^9IO^2 + HI = C^9H^{10}O^2 + I^2$$

Acide iodhomotoluique. — Acide homotoluique.

L'opération se fait en chauffant pendant trois ou quatre heures au bain-marie de l'acide cinnamique humecté d'une solution très-concentrée d'acide iodhydrique. En agitant le produit de la réaction avec du bisulfite de soude pour enlever l'iode, on met l'acide homotoluique en liberté à l'état d'une huile qui se concrète après quelque temps. Cet acide fond dans l'eau bouillante et s'y dissout peu à peu; par le refroidissement de la liqueur il se dépose en aiguilles incolores. La composition de cet acide a été déterminée par l'analyse du sel d'argent.

Sur les sels de l'acide bromisatique et sur quelques dérivés de la bromisatine, par M. Hugo GERICKE (1).

Les sels qu'engendre l'acide bromisatique, ainsi que les composés qui se forment par l'action de l'ammoniaque et de l'hydrogène sulfuré sur la bromisatine, sont presque tous analogues aux composés et aux dérivés correspondants de l'isatine et de la chlorisatine découverts par MM. Erdmann et Laurent (2).

L'isatine nécessaire à ces recherches a été préparée par l'auteur en oxydant l'indigo par l'acide azotique. Le procédé qui fournit les meilleurs résultats est le suivant : Dans une grande capsule, on met de l'indigo réduit en poudre, on y ajoute de l'eau tout en remuant continuellement, de manière à en faire une bouillie assez liquide qui doit remplir au plus la moitié de la capsule; on chauffe d'abord à l'ébullition, puis quand le mélange est un peu refroidi, on ajoute par petites portions de l'acide azotique d'une densité de 1,36. On observe une vive effervescence due au dégagement de l'acide carbonique (il se forme seulement de petites quantités d'acide azoteux). De temps en temps on cesse les additions d'acide et on fait bouillir le liquide. Lorsque la couleur bleue de l'indigo a complétement disparu, que la

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCV, p. 176 et p. 257.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. XIX, XXII, XXIV, XXV et LXVII; *Annales de Chimie et de Physique*, 1841, t. III [3]; *Revue scientifique*, sept. 1844.

masse, d'abord verdâtre, commence à brunir, et que le liquide surnageant prend un ton jaune rougeâtre, on ajoute une forte proportion d'eau, on chauffe de nouveau à l'ébullition, puis on filtre rapidement. Pendant le refroidissement l'isatine se dépose en masses cristallines d'un rouge foncé qui retiennent une quantité plus ou moins grande d'une substance résineuse. Les eaux-mères servent à traiter une seconde fois le résidu de la filtration, qui fournit une nouvelle quantité d'isatine. Pour débarrasser celle-ci de la résine qui l'accompagne, on la traite par plusieurs fois son volume d'eau bouillante; on ajoute une lessive de potasse jusqu'à ce que le tout se soit dissous et que la liqueur montre une réaction alcaline bien évidente. On étend de beaucoup d'eau, on laisse refroidir, puis on neutralise avec précaution par l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que le précipité brun qui se forme s'agglomère en gros flocons et commence à devenir verdâtre. On filtre alors, et on fait bouillir la liqueur filtrée; l'isatine se sépare bientôt en petits cristaux rouges qui sont presque purs.

Dans ce traitement, 500 grammes de bon indigo de Java exigent de 330 à 350 grammes d'acide azotique d'une pesanteur spécifique de 1,36. De cette quantité l'auteur a obtenu de 100 à 110 grammes d'isatine brute, qui fournit de 70 à 80 grammes d'isatine pure. L'indigo employé contenait 45,6 pour 100 de bleu d'indigo.

La bromisatine a été préparée d'après la méthode de M. Hofmann, en introduisant dans une cornue de l'isatine pulvérisée, délayée dans une grande quantité d'eau, et en ajoutant du brome jusqu'à ce que la liqueur qui surnageait la bromisatine prît une couleur rouge. La bromisatine fut recueillie, lavée d'abord avec de l'alcool faible pour la débarrasser de l'excès de brome, puis avec de l'eau, jusqu'à ce que sa réaction ne fût plus acide. Une dissolution alcoolique bouillante laisse déposer la bromisatine cristallisée en beaux prismes brillants d'un jaune rougeâtre.

Acide bromisatique.— Si l'on délaye la bromisatine dans l'eau et qu'on y ajoute de la potasse, elle se dissout en produisant une liqueur rouge foncé. Après un certain temps, surtout si l'on chauffe, cette solution devient jaune; elle contient alors du bromisatate de potasse. L'acide de ce sel n'a pu être isolé; quand on décompose la solution par un acide plus énergique, il se sépare au bout de quelque temps des cristaux de bromisatine; cette réaction s'opère plus rapidement quand on fait intervenir la chaleur. L'acide bromisatique, aussitôt qu'il est mis en liberté, se décompose en bromisatine et en eau; il se comporte donc de la même manière que l'acide chlorisatique et l'acide isatique.

Bromisatate de baryte. — Ce sel s'obtient sous forme d'un précipité jaune, floconneux, quand on décompose une solution chaude de bromisatate de potasse par le chlorure de barium. Le précipité étant dissous dans l'eau bouillante, fournit par le refroidissement des prismes d'un jaune clair. L'auteur est parvenu encore à préparer le bromisatate de baryte en traitant à chaud la bromisatine par l'eau de baryte, faisant passer dans la liqueur un courant d'acide carbonique jusqu'à neutralisation, évaporant à siccité et reprenant le résidu par l'eau bouillante; le bromisatate de baryte se dissout, on sépare le carbonate barytique par filtration. Ce sel est assez difficilement soluble dans l'eau bouillante et presque insoluble dans l'alcool et dans l'éther; son goût est amer, cependant moins que celui du sel de potasse. Cristallisé, il renferme en moyenne 2 à 3 équivalents d'eau et paraît être formé d'un mélange de cristaux à 1 atome et de cristaux à 3 atomes d'eau. L'analyse a conduit à la formule :

$$C^{16}H^5BrAzO^5,BaO$$

		Calculé.	Trouvé.
C^{16}	96	30,82	30,77
H^5	5	1,61	1,71
Br	80	25,69	26,42
Az	14	4,49	4,53
O^5	40	12,84	12,49
BaO	76,5	24,56	24,08
	311,5	100,01	100,00

Bromisatate de potasse.—La solution du sel de potasse dont nous avons parlé plus haut fournit, quand on la concentre, des cristaux brillants d'un jaune brun; mais pour obtenir un produit pur on fait mieux d'opérer de la même manière que pour le sel de baryte. On chauffe la bromisatine avec une solution de potasse jusqu'à ce que tout se soit dissous et que la solution possède une réaction alcaline; après le refroidissement on y fait passer un courant d'acide carbonique, on évapore au bain-marie à siccité, enfin on extrait le sel de potasse du résidu par l'eau bouillante.

L'auteur a obtenu le bromisatate de potasse de sa solution alcoolique concentrée sous forme d'une masse cristalline jaune clair, dans laquelle on distinguait bien quelques aiguilles, mais trop enchevêtrées pour qu'on pût en préciser la forme.

Ce sel se dissout facilement dans l'eau qu'il colore en jaune-brun; il est moins soluble dans l'alcool. Cette dissolution possède une couleur rouge brunâtre. Quand on le chauffe, il se décompose très-rapide-

ment, en laissant un résidu de bromure de potassium et beaucoup de charbon. Sa saveur est très-amère. Le sel qui se dépose d'une solution alcoolique ne paraît pas contenir d'eau de cristallisation. La composition du bromisatate de potasse peut être représentée par la formule :

$$C^{16}H^5BrAzO^5,KO.$$

Bromisatate de soude. — En remplaçant la solution de potasse par une lessive de soude on obtient de la même manière le bromisatate de soude. Ce sel cristallise en petites aiguilles jaunes enchevêtrées ou groupées en petits mamelons; ses autres propriétés ont beaucoup d'analogie avec celles du sel de potasse. Sa formule est :

$$C^{16}H^5BrAzO^5,NaO.$$

Bromisatate d'argent. — Quand on traite à froid le sel de potasse par une solution d'azotate d'argent, il se forme un précipité jaune, soluble dans l'eau bouillante; par le refroidissement cette dissolution laisse déposer de petites aiguilles d'un jaune clair qui constituent le bromisatate d'argent. A ces aiguilles se trouvent quelquefois mêlés des cristaux grenus d'un jaune plus foncé. Le sel d'argent ne renferme pas d'eau de cristallisation. Sa formule est :

$$C^{16}H^5BrAzO^5,AgO.$$

Bromisatate de plomb. — Avec de l'acétate ou du nitrate de plomb, le sel de potasse ou de soude fournit un précipité jaune volumineux qui se colore rapidement en un rouge écarlate magnifique et présente alors un aspect cristallin. La composition de ce sel est exprimée par la formule :

$$C^{16}H^5BrAzO^5,PbO.$$

Bromisatate de zinc. — Le sel de zinc se forme dans les mêmes circonstances que le sel de plomb. De même que celui-ci, il se change rapidement en une masse cristalline d'un très-beau rouge, qui adhère fortement aux parois du vase. Cependant presque toujours une petite portion du précipité ne change pas d'aspect, surtout quand on emploie des solutions étendues. L'alcool dissout de petites quantités de ce sel en se colorant en jaune; par l'évaporation, on obtient un résidu cristallin rouge. Le bromisatate de zinc contient 1 atome d'eau. La formule du sel anhydre est :

$$C^{16}H^5BrAzO^5,ZnO.$$

Bromisatate de cuivre. — Un sel cuivrique (sulfate, azotate, chlorure)

produit avec le bromisatate de potasse un précipité brun qui devient bientôt d'un beau rouge de sang. Ce changement de couleur est tellement rapide quand on opère avec des solutions un peu concentrées, que souvent on ne remarque pas la couleur brune passagère du précipité. Les propriétés de ce sel sont analogues à celles du chlorisatate de cuivre. Il est à remarquer que l'acétate de cuivre en dissolution étendue produit dans une solution également étendue de bromisatate de potasse un précipité brun ou vert brunâtre qui ne change plus de couleur, même quand on le chauffe. Avec des solutions concentrées, au contraire, il se forme bientôt une poudre cristalline d'un rouge foncé, mais une certaine quantité du précipité verdâtre reste toujours inaltéré dans la liqueur. — Le bromisatate de cuivre paraît contenir 2 équivalents d'eau qu'il perd vers 150°. La composition du sel anhydre est :

$$C^{16}H^{5}BrAzO^{5},CuO.$$

Au moyen du bromisatate de potasse et en opérant de la même manière, on peut encore obtenir un grand nombre d'autres sels, mais dont les propriétés ne présentent rien d'intéressant ou de bien différent de ceux que nous venons de décrire. Nous nous contenterons d'indiquer la couleur des précipités que fournit le sel de potasse avec les différents sels métalliques.

Azotate mercureux : précipité jaune clair.

Azotate mercurique : précipité jaune foncé.

Chlorure mercurique : précipité jaune-brun se formant lentement.

Azotate de bismuth : précipité jaune clair qui devient rougeâtre.

Chlorure d'étain : précipité orangé dont une partie passe lentement au rouge cramoisi.

Chlorure d'antimoine : précipité orangé.

Chlorure de cobalt : précipité orangé se formant lentement.

Azotate de cobalt : les solutions froides et concentrées produisent peu à peu un précipité brun floconneux ; au bout de quelque temps il se forme sur les parois du vase de petits mamelons cristallins, rouges à leur partie supérieure ; les solutions concentrées donnent un précipité brun foncé.

Sulfate de nickel : d'abord précipité brun verdâtre peu abondant, plus tard dépôt brun jaunâtre cristallin.

Acétate d'urane : précipité rouge jaunâtre.

Sulfate de cadmium : précipité jaune-brun.

Sulfate ferreux : précipité jaune brunâtre qui devient brun foncé.

Perchlorure de fer : précipité rouge-brun.

Sulfate manganeux : précipité jaune sale se formant lentement.

Sulfate de magnésie : d'abord pas de précipité, un peu plus tard précipité jaune sale peu abondant.

Azotate de strontiane : précipité jaune foncé se formant lentement.

Chlorure de calcium : précipité jaune clair, qui, repris par l'eau bouillante, peut cristalliser en aiguilles jaunes groupées en houppes.

Bromisatate d'ammoniaque.—On obtient ce sel en dissolution lorsqu'on traite la solution aqueuse bouillante du sel de baryte par le carbonate d'ammoniaque, ou bien lorsqu'on décompose une dissolution alcoolique bouillante de potasse par le sulfate d'ammoniaque. Dans les deux cas il faut filtrer la liqueur, mais on ne peut pas la faire cristalliser par concentration, car aussitôt que l'on chauffe, le bromisatate d'ammoniaque se décompose; il abandonne de l'eau et de l'ammoniaque, et si l'on évapore à siccité il reste un résidu orangé qui est un dérivé ammoniacal de la bromisatine et dont nous parlerons plus loin. En abandonnnant la solution à l'évaporation spontanée, l'auteur a obtenu une masse cristalline formée d'un mélange de cristaux jaunes et d'un résidu plus foncé; il ne lui a pas été possible d'en extraire le sel d'ammoniaque à l'état de pureté. La formule probable du bromisatate d'ammoniaque est :

$$C^{16}H^5BrAzO^5,AzH^4O.$$

DÉRIVÉS AMMONIACAUX DE LA BROMISATINE.

En faisant réagir l'ammoniaque sur la bromisatine, on obtient des produits différents selon qu'on emploie l'ammoniaque en dissolution aqueuse ou alcoolique, ou à l'état gazeux, et selon la nature du dissolvant de la bromisatine.

Quand on traite à chaud la bromisatine par une solution aqueuse d'ammoniaque, on obtient une série de produits dont l'isolation et la purification sont trop difficiles pour que l'auteur ait pu les obtenir à l'état de pureté; nous n'en parlerons pas.

Bromimasatine. — Ce produit prend naissance quand on fait réagir une dissolution aqueuse d'ammoniaque sur une solution alcoolique de bromisatine; la liqueur rouge brunâtre qui résulte de ce traitement laisse déposer, après quelques heures, une substance d'un jaune brun, cristalline, légèrement soluble dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'alcool qu'elle colore cependant en jaune; cette substance constitue la *bromimasatine.* Les acides concentrés la décomposent rapidement à chaud; l'acide chlorhydrique étendu paraît être sans action sur elle. Quand on la chauffe, elle se décompose en abandonnant de l'ammo-

niaque ; il se sublime en même temps une substance jaune et il reste un résidu charbonneux. La formule de la bromimasatine est

$$C^{32}H^9Br^2Az^3O^6.$$

Bromimésatine.—L'auteur a préparé ce corps en ajoutant à la bromisatine une solution concentrée d'ammoniaque dans l'alcool et faisant bouillir. La liqueur, abandonnée à l'évaporation spontanée, fournit après quelque temps une masse cristalline jaune foncé. Ce corps est quelque peu soluble dans l'eau bouillante, difficilement soluble dans l'alcool et l'éther, soluble dans la potasse caustique avec coloration rouge et dégagement d'ammoniaque ; les acides concentrés l'altèrent ; la chaleur décompose la bromimésatine ; de l'ammoniaque se dégage, en même temps un corps jaunâtre se sublime, il reste un abondant résidu de charbon. L'analyse conduisit à la formule

$$C^{16}H^5BrAz^2O^2.$$

Bromamasatine. — M. Hugo Géricke appelle ainsi un composé qu'il a obtenu en évaporant le bromisatate d'ammoniaque jusqu'à consistance pâteuse, traitant cette masse par l'eau jusqu'à ce que le liquide qui s'écoulait ne présentât plus qu'une légère teinte jaune, desséchant le résidu jaune d'abord entre des doubles de papier buvard, puis à une douce chaleur, au bain-marie. La bromamasatine constitue une poudre d'une belle couleur orangée, très-peu soluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante avec dégagement d'ammoniaque ; l'alcool et l'éther n'en dissolvent que des traces. L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique étendu la dissolvent avec une belle couleur violette ; par l'addition d'eau, ces solutions deviennent rouges de même que par l'évaporation ; dans ce cas, on obtient un dépôt rouge ou brunâtre. L'acide sulfurique concentré fournit une solution d'un bleu tirant sur le violacé, la substance est décomposée rapidement ; l'acide azotique produit une réaction analogue. La composition de la bromamasatine peut se représenter par la formule

$$C^{32}H^{10}Br^2Az^3O^7.$$

En évaporant la solution de bromisatate d'ammoniaque à siccité, lavant et desséchant le résidu, l'auteur a obtenu encore une autre substance orangée dont la composition différait sensiblement de la précédente. En effet, l'analyse a conduit à la formule

$$C^{48}H^{15}Br^3Az^5O^9.$$

Acide bromisamique. — Cet acide peut s'obtenir en évaporant le bro-

misatate d'ammoniaque jusqu'à consistance pâteuse et épuisant par l'eau; le résidu jaune desséché est délayé dans de l'eau à laquelle on ajoute de la potasse par petites portions; cette solution, traitée par l'acide chlorhydrique, fournit un précipité jaune rougeâtre ou rouge brique qui constitue l'acide bromisamique. Sa réaction est faiblement acide; il est presque insoluble dans l'eau, très-soluble, au contraire, dans l'alcool et dans l'éther qu'il colore en rouge-brun. L'acide chlorhydrique et l'acide azotique le dissolvent de même avec une coloration violette; l'acide sulfurique, moyennement étendu, produit une magnifique solution bleue, qui devient aussi violette au bout de quelque temps; l'acide sulfurique concentré le décompose. Chauffé avec des acides étendus, l'acide bromisamique se convertit en bromisatine; avec une solution étendue et froide de potasse, il forme du bromisamate de potasse; avec une solution chaude, du bromisatate de potasse prend naissance.

La composition de l'acide bromisamique peut se représenter par la formule :

$$C^{32}H^{11}Br^{2}Az^{3}O^{8}.$$

Bromisamate de potasse $C^{32}H^{10}Br^{2}Az^{3}O^{7},KO$. — Il cristallise en belles aiguilles d'un jaune clair, assez solubles dans l'eau, difficilement solubles dans l'alcool. Avec les acides concentrés, ce sel devient violet, puis, par l'addition d'eau, rouge brun; chauffé avec les acides étendus, il abandonne de la bromisatine.

Bromisamate de baryte $C^{32}H^{10}Br^{2}Az^{3}O^{7}BaO$. — Il forme des aiguilles jaunes, microscopiques, généralement groupées en faisceaux; il est difficilement soluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool; humecté d'acide chlorhydrique, il devient violet.

Bromisamate d'ammoniaque. — La préparation de ce sel à l'état de pureté présente quelques difficultés; l'auteur l'a obtenu sous forme d'aiguilles jaunes, solubles dans l'acide chlorhydrique avec une belle coloration violette. Sa formule probable est :

$$C^{32}H^{10}Br^{2}Az^{3}O^{7},AzH^{4}O.$$

L'acide bromisamique produit avec les dissolutions des sels métalliques les réactions suivantes :

Azotate d'argent : précipité jaune clair.

Acétate de plomb : précipité jaune foncé, ne changeant pas par la chaleur.

Chlorure de cuivre : précipité brun.

Sulfate de cuivre : précipité brun verdâtre.

Azotate mercurique : précipité rouge jaunâtre.

Chlorure mercurique : coloration rouge foncé, puis précipité de même couleur se formant lentement.

Azotate mercureux : précipité rouge jaunâtre

Azotate cobalteux : précipité jaune-brun.

Chlorure d'étain : précipité rouge jaunâtre.

Sulfate de zinc : précipité jaune foncé.

Chlorure de baryum : précipité jaune pâle.

Chlorure de calcium : précipité jaune clair.

DÉRIVÉS SULFURÉS DE LA BROMISATINE.

Trisulfobromisatyde. — Si dans une solution alcoolique, tiède et concentrée de bromisatine, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à saturation, la liqueur se décolore, et au bout de quelques jours il se dépose une poudre blanche (*a*) mélangée de soufre; en ajoutant de l'eau à la solution filtrée, elle fournit un précipité pulvérulent jaune (*b*). Ces produits furent analysés après avoir été mis en digestion avec du sulfure de carbone pour les débarrasser du soufre libre. L'auteur trouva pour le corps (*a*) la formule $C^{16}H^5BrAzOS^3$, d'après laquelle la formation de ce dérivé s'explique par les équations suivantes :

$$\underset{\text{Bromisatine.}}{C^{16}H^4BrAzO^4} + SH = \underset{\text{Bromisatyde.}}{C^{16}H^5BrAzO^4} + S$$

$$\underset{\text{Bromisatyde.}}{C^{16}H^5BrAzO^4} + 3\ SH = \underset{\text{Trisulfobromisatyde.}}{C^{16}H^5BrAzOS^3} + 3\ HO$$

La trisulfobromisatyde serait donc de la bromisatyde dans laquelle 3 équiv. d'oxygène sont remplacés par 3 équiv. de soufre.

Bisulfobromisatyde. — Le précipité jaune (*b*) qui s'était formé au bout de quelques jours par l'addition d'eau, fut traité encore une fois par le sulfure de carbone, puis analysé. M. Hugo Géricke trouva des nombres correspondant à la formule $C^{16}H^5BrAzO^2S^2$. On peut donc considérer ce corps comme étant de la bromisatyde dans laquelle 2 équiv. d'oxygène sont remplacés par 2 équiv. de soufre. Les formules suivantes expliquent sa formation :

$$\underset{\text{Bromisatine.}}{C^{16}H^4BrAzO^4} + SH = \underset{\text{Bromisatyde.}}{C^{16}H^5BrAzO^4} + S$$

$$\underset{\text{Bromisatyde.}}{C^{16}H^5BrAzO^4} + 2\ SH = \underset{\text{Bisulfobromisatyde.}}{C^{16}H^5BrAzO^2S^2} + 2\ HO$$

La bisulfobromisatyde est une poudre jaune qui, par la dessiccation

et surtout par l'exposition à la lumière, devient plus foncée et quelquefois d'un gris-roux. L'eau bouillante la ramollit, mais ne la dissout pas; elle se dissout dans l'alcool et dans l'éther bouillants avec une coloration jaune rougeâtre. Quand on la chauffe, elle fond en dégageant des vapeurs piquantes ainsi que de l'hydrogène sulfuré; un corps jaune se sublime et il reste un résidu charbonneux. Les acides concentrés la décomposent à chaud; une solution d'ammoniaque ou de potasse la dissout en donnant naissance à différents produits de décomposition, entres autres à de la *sulfobromisatyde* dont la formation peut s'expliquer par l'équation probable :

$$\underset{\text{Bisulfobromisatyde.}}{C^{16}H^5BrAzO^2S^2} + KO,HO = \underset{\text{Sulfobromisatyde.}}{C^{16}H^5BrAzO^3S} + SK + HO.$$

Recherches sur le sucre et sur les corps saccharoïdes,
par M. L. CARIUS (1).

I. *Sur les phycites.* — On sait par les belles recherches de l'auteur (2) que l'acide hypochloreux

$$ClH\Theta$$

peut se fixer directement sur les carbures d'hydrogène

$$\mathrm{G}^nH^{2n}$$

et sur d'autres corps non saturés. Dans ce nouveau Mémoire, M. Carius établit que le même acide peut se combiner directement avec certaines chlorhydrines, notamment avec l'épichlorhydrine. La réaction est exprimée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Épichlorhydrine.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{G}^3H^4\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\Cl\end{matrix}} + \underset{\text{Acide hypochloreux.}}{ClH\Theta} = \underset{\text{Dichlorhydrine d'un alcool tétratomique.}}{\left.\begin{matrix}(\mathrm{G}^3H^4)^{iv}\\Cl^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta^2\\H^2\end{matrix}}$$

L'acide hypochloreux n'agit qu'en solution assez concentrée sur l'épichlorhydrine, et la combinaison donne lieu à un dégagement de chaleur qu'il importe d'éviter en plongeant le vase dans l'eau froide.

Pour une quantité donnée d'épichlorhydrine, on emploie un excès d'acide hypochloreux s'élevant au quart en sus de la quantité indiquée par l'équation précédente. On ajoute l'épichlorhydrine par petites portions à l'acide hypochloreux, et on agite dans un flacon à l'abri de la

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIV, p. 71. [Nouv. sér., t. LVIII.] Avril 1865.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., t. LXIX, p. 112.

lumière. Au bout de 2 à 3 heures, l'odeur de l'acide a presque entièrement disparu. On laisse alors reposer le liquide et on le sépare par décantation de l'oxychlorure de mercure; on lave celui-ci à l'eau, et l'on dirige dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré, jusqu'à ce que l'excès d'acide hypochloreux soit détruit et que le mercure soit précipité. On sature ensuite le liquide par du sel marin, qui détermine la séparation d'une grande partie de la nouvelle chlorhydrine. Puis on agite le liquide aqueux avec de l'éther, on chasse l'éther par distillation au bain-marie. On purifie la chlorhydrine en y dirigeant un courant de gaz carbonique, d'abord à 100°, puis à 160 ou 170°. A cette dernière température, le gaz entraîne une petite quantité de dichlorhydrine glycérique formée, en vertu d'une action secondaire, par la fixation de l'acide chlorhydrique sur l'épichlorhydrine. Ce qui reste après ce traitement est la dichlorhydrine

$$\left.\begin{matrix}C^3H^4\\H^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\Cl^2\end{matrix}.$$

C'est un liquide épais à la température ordinaire, plus dense que l'eau et se décomposant au-dessus de 200°. La potasse l'attaque facilement et la convertit en chlorure de potassium et en un alcool tétratomique

$$\left.\begin{matrix}C^3H^4\\H^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\Cl^2\end{matrix} + 2\,KHO = \left.\begin{matrix}C^3H^4\\H^4\end{matrix}\right\}O^4 + 2\,KCl.$$

Dichlorobromhydrine. — On peut prévoir la formation d'une trichlorhydrine par l'action de l'acide hypochloreux sur le glycide dichlorhydrique de M. Reboul

$$C^3H^4,Cl^2 + ClHO = C^3H^4Cl^3O.$$

Un procédé plus simple pour préparer une telle chlorhydrine à 1 atome d'oxygène consiste à traiter la dichlorhydrine ordinaire par le brome. Le corps

$$\left.\begin{matrix}C^3H^4\\H^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\Cl^2,Br\end{matrix}$$

se forme alors par substitution :

$$\underset{\text{Dichlorhydrine.}}{\left.\begin{matrix}C^3H^5\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\Cl^2\end{matrix}} + Br^2 = HBr + \underset{\text{Dichlorobromhydrine.}}{\left.\begin{matrix}(C^3H^4)^{IV}\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\Cl^2,Br\end{matrix}}$$

Il convient de mélanger la dichlorhydrine et le brome exactement dans les proportions indiquées par l'équation précédente, et de chauffer le mélange dans des tubes scellés, à 120°.

Le produit de la réaction, débarrassé d'acide bromhydrique, cons-

titue un liquide assez mobile, dont la vapeur est très-irritante. A 160°, il donne un abondant dégagement de gaz chlorhydrique et bromhydrique ; une petite quantité distille, la plus grande partie se décompose. Il n'est pas insoluble dans l'eau, et s'y décompose lentement avec formation d'acide chlorhydrique et d'acide bromhydrique. La potasse le convertit en un alcool tétratomique que l'auteur nomme *propyl-phycite* :

$$\left.\begin{matrix}C^3H^4\\ H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\ Cl^2,Br\end{matrix} + 3\,KH\Theta = KBr + 2\,KCl + \underset{\text{Propyl-phycite.}}{\left.\begin{matrix}C^3H^4\\ H^4\end{matrix}\right\}\Theta^4}$$

Propyl-phycite. — Ce corps se forme par l'action des alcalis sur les deux composés précédents. Pour le préparer, on dissout l'une ou l'autre chlorhydrine dans trois fois son volume d'alcool ; on étend avec 10 volumes d'eau et on ajoute peu à peu un excès d'hydrate de baryte délayé dans l'eau. On chauffe ensuite au bain-marie jusqu'à ce que l'odeur de la chlorhydrine ait disparu. Pour séparer l'alcool du chlorure de baryum, on précipite la baryte par l'acide sulfurique, puis on neutralise la liqueur avec du carbonate de plomb dont on évite d'employer un excès. Après avoir filtré, on lave le précipité et on dirige de l'hydrogène sulfuré à travers la liqueur pour précipiter le plomb dissous. Enfin on fait digérer la liqueur avec une petite quantité de carbonate d'argent pour précipiter le chlore, et l'on fait agir de nouveau l'hydrogène sulfuré afin de séparer des traces d'argent. On obtient ainsi une solution, ordinairement incolore, du nouvel alcool. Dans le cas où elle serait colorée, on la traiterait par le charbon animal ; puis on évapore à siccité au bain-marie. Il reste un résidu solide, incolore, amorphe, qui constitue le nouvel alcool.

Lorsque la chlorhydrine tétratomique qui avait été employée pour sa préparation renferme de la chlorhydrine glycérique, l'alcool tétratomique renferme lui-même de la glycérine. Pour l'en débarrasser on précipite la solution par le sous-acétate de plomb, on lave le précipité plombique

$$\left.\begin{matrix}C^3H^4\\ H^2Pb^2\end{matrix}\right\}\Theta^4$$

avec une petite quantité d'eau, et on en sépare ensuite le plomb par l'hydrogène sulfuré.

L'alcool tétratomique reste en solution. A l'état de pureté, il constitue une masse solide, molle, incolore, amorphe. Exposé à l'air, il attire rapidement l'humidité et forme une liqueur visqueuse. Il se dissout aisément dans l'alcool. Il possède une saveur sucrée. Il sup-

porte sans se décomposer une température de 150°. On peut même le volatiliser en partie lorsqu'on le chauffe avec précaution; mais la plus grande partie se décompose.

D'après son mode de formation, le corps dont il s'agit est caractérisé comme alcool tétratomique. D'après sa composition, il serait l'homologue de la phycite ou de l'érythrite :

$$\underset{\text{Propyl-phycite.}}{\left.\begin{matrix}C^3H^4\\H^4\end{matrix}\right\}O^4.} \qquad\qquad \underset{\text{Phycite.}}{\left.\begin{matrix}C^4H^6\\H^4\end{matrix}\right\}O^4.}$$

La propyl-phycite empêche la précipitation de l'oxyde de cuivre par les alcalis : il se forme une liqueur bleue qui n'est point réduite par l'ébullition. Elle réduit le nitrate d'argent à l'ébullition, et le nitrate d'argent ammoniacal à froid. L'acide azotique étendu l'oxyde en formant un nouvel acide :

$$\underset{\text{Propyl-phycite}}{\left.\begin{matrix}C^3H^4\\H^4\end{matrix}\right\}O^4} + O^2 = H^2O + \underset{\text{Acide propyl-phycitique.}}{\left.\begin{matrix}C^3H^2O\\H^4\end{matrix}\right\}O^4.}$$

Lorsque l'oxydation est plus énergique, il se forme de l'acide oxalique.

La propyl-phycite renferme 4 atomes d'hydrogène remplaçables par des métaux ou des radicaux organiques. Ce remplacement est plus facile pour 2 atomes d'hydrogène que pour les deux autres.

En solution concentrée, la propyl-phycite dissout les hydrates de chaux, de baryte, l'oxyde et même le carbonate de plomb, en formant des liqueurs incolores. La solution argentique est bientôt réduite en déposant de l'argent. Les solutions calcique, barytique, plombique, donnent avec l'alcool de volumineux précipités. L'acétate de plomb basique et le nitrate d'argent ammoniacal forment des précipités volumineux dans la solution de la propyl-phycite. Le précipité plombique renferme

$$\left.\begin{matrix}C^3H^4\\H^2Pb^2\end{matrix}\right\}O^4.$$

La propyl-phycite se dissout avec dégagement de chaleur dans l'acide sulfurique. Il se forme un acide sulfo-conjugé. Lorsqu'on verse goutte à goutte une solution concentrée de propyl-phycite dans de l'acide azotique fumant, en ayant soin d'agiter et de refroidir ce dernier, il se forme un dérivé mononitré

$$\left.\begin{matrix}C^3H^4\\H^3(AzO^2)\end{matrix}\right\}O^4.$$

Ce dernier se précipite sous forme d'un liquide visqueux incolore, lorsqu'on verse la solution dans plusieurs fois son volume d'eau froide. Il se liquéfie à 100° et distille en grande partie lorsqu'on le chauffe avec précaution. Chauffé brusquement, il se décompose, mais sans explosion. Lorsqu'on le chauffe longtemps avec l'eau, il dégage des vapeurs nitreuses et se convertit en un acide identique avec celui qui se forme par l'oxydation de la propyl-phycite par l'acide azotique. En solution alcoolique, le composé nitré est réduit par le zinc et l'acide chlorhydrique, avec formation de chlorure d'ammonium et de propyl-phycite.

Ethers acétiques de la propyl-phycite. — On obtient de la propyl-phycite diacétique

$$\left.\begin{matrix} C^3H^4 \\ H^2(C^2H^3O)^2 \end{matrix}\right\} O^4$$

en chauffant pendant plusieurs jours à 100° de la propyl-phycite anhydre avec de l'acide acétique. Ce diacétate se convertit en tétracétate

$$\left.\begin{matrix} C^3H^4 \\ (C^2H^3O)^4 \end{matrix}\right\} O^4$$

lorsqu'on le chauffe de nouveau avec de l'acide acétique à 150°. On obtient le diacétate à l'état de pureté en chauffant la dichlorhydrine

$$\left.\begin{matrix} C^3H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O^2 \\ Cl^2 \end{matrix}$$

avec de l'acétate de soude et un égal volume d'acide acétique cristallisable. C'est un liquide épais, soluble dans l'eau et capable de la dissoudre lui-même. Lorsqu'on le chauffe à l'air, il se vaporise, mais on ne peut le distiller. Il est doué d'une saveur amère. La solution de baryte le dédouble à 100° en acétate de baryte et en propyl-phycite.

Propyl-phycite triéthylique

$$\left.\begin{matrix} C^3H^4 \\ H(C^2H^5)^3 \end{matrix}\right\} O^4.$$

— On obtient cet éther en faisant réagir la dichlorobromhydrine

$$\left.\begin{matrix} C^3H^4 \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ Cl^2,Br \end{matrix}$$

sur une solution alcoolique étendue d'éthylate de sodium. Il se forme encore plus facilement lorsqu'on chauffe cette dichlorobromhydrine avec de l'alcool à 150°. Du chlorure et du bromure d'éthyle, de l'éther et de l'eau, prennent naissance en même temps. Convenablement purifiée, la propyl-phycite triéthylique constitue un liquide incolore,

doué d'une odeur faible, bouillant de 192°,8 à 193°,8 (corrigé) sous une pression de 0m,7583. Elle est plus dense que l'eau. Sa densité de vapeur a été trouvée de 6,79. (Densité calculée = 6,65.)

Traité par le sodium, cet éther laisse dégager de l'hydrogène, et il se forme une masse liquide à chaud et presque incolore qui constitue la combinaison sodée

$$\left.\begin{matrix} C^3H^4 \\ (C^2H^5)^3Na \end{matrix}\right\} O^4.$$

Traité par l'iodure d'éthyle, ce composé donne de l'iodure de sodium et de la *propyl-phycite tétréthylique*

$$\left.\begin{matrix} C^3H^4 \\ (C^2H^5)^4 \end{matrix}\right\} O^4.$$

Ce dernier corps est un liquide assez fluide, incolore. Il bout entre 150 et 160°. Lorsqu'on chauffe la propyl-phycite triéthylique pendant quelques heures à 150° avec trois fois son volume d'acide acétique, on lui enlève un groupe éthylique sous forme d'acétate, et l'on obtient la propyl-phycite diéthyl-diacétique

$$\left.\begin{matrix} C^3H^4 \\ (C^2H^5)^2 \\ (C^2H^3O)^2 \end{matrix}\right\} O^4.$$

C'est un liquide épais, incolore, bouillant vers 210°.

Acide propyl-phycitique

$$\left.\begin{matrix} C^3H^2O \\ H^4 \end{matrix}\right\} O^4.$$

— Cet acide se forme par l'oxydation de la propyl-phycite au moyen de l'acide azotique. Pour le préparer, on dissout la propyl-phycite dans une quantité suffisante d'acide azotique d'une densité de 1,2, préalablement étendu de son volume d'eau. On chauffe, et, lorsque la réaction s'est calmée, on évapore le liquide acide au bain-marie, on dissout le résidu dans l'eau et on l'évapore de nouveau jusqu'à ce que l'acide azotique soit entièrement chassé. On dissout la masse dans l'eau, on neutralise par le carbonate de baryte, on filtre pour séparer l'oxalate, puis on réduit la liqueur à un petit volume par l'évaporation et on la précipite par l'alcool. Le précipité est le sel de baryum du nouvel acide. On en sépare celui-ci par l'acide sulfurique.

L'acide propyl-phycitique est une masse incolore, amorphe, très-acide, qui tombe en déliquescence à l'air. Il est tétratomique et monobasique. Les sels de calcium, de baryum, de cuivre renferment

$$\left.\begin{matrix} C^3H^2O \\ MeH^3 \end{matrix}\right\} O^4.$$

Ils sont solubles dans l'eau ; ceux de plomb et d'argent y sont insolubles. Lorsqu'on verse du sous-acétate de plomb dans une solution de propyl-phycitate du baryum, on obtient un sel diplombique

$$\left.\begin{matrix} C^3H^2O \\ Pb^2 \end{matrix}\right\} O^4$$

sous forme d'un précipité blanc amorphe.

Sur les combinaisons du chlorure de zinc avec la toluidine, la strychnine, la morphine, la quinine et la cinchonine,
par M. Richard GRAEFINGHOFF (1).

Presque toutes les bases organiques ont la propriété de former avec les chlorures métalliques une ou plusieurs combinaisons. Ces combinaisons sont, en général, moins solubles dans l'eau et dans l'alcool que les bases libres ou que leurs chlohrydrates ; leurs nuances et leurs formes cristallines sont souvent tellement caractéristiques qu'elles permettent de reconnaître immédiatement la base qu'elles renferment.

On avait étudié surtout les composés engendrés par les chlorures métalliques des dernières sections ; ceux formés par les chlorures des autres métaux ne furent longtemps pas examinés. Ce ne fut qu'en 1844 que M. Pettenkofer fit connaître une pareille combinaison renfermant du chlorure de zinc. Deux ans plus tard, M. Liebig examina le corps de M. Pettenkofer, et fit voir que ce n'était autre chose qu'un mélange de chlorozincate de créatine et de créatinine.

Tout récemment, M. Vohl parvint à préparer une combinaison du chlorure de zinc avec l'aniline (2).

La découverte de cette remarquable et intéressante combinaison, qui pourra encore acquérir de l'importance au point de vue technique pour la préparation des matières colorantes, engagea l'auteur à rechercher si la toluidine, qui a tant de rapport avec l'aniline, peut former un composé analogue.

M. Gräfinghoff prépara lui-même la toluidine nécessaire à ses recherches : il se servit d'un toluol extrait des huiles légères, de goudron, de houille, dont le point d'ébullition se trouvait entre 110 et 115° cent. ; il prit toutes les précautions pour se procurer un produit aussi pur que possible. La toluidine qu'il obtint était incolore, limpide, très-réfringente, bouillant à 198° cent. ; mais elle ne montra aucune tendance à

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCV, p. 221.

(2) Dingler, *Polytechn. Journal*, t. CLXXV, p. 211.

cristalliser; cependant l'analyse prouva que c'était bien de la toluidine pure. M. Gräfinghoff croit pouvoir en conclure qu'il existe deux modifications de cette base, l'une liquide à la température ordinaire et l'autre cristallisée.

Combinaisons du chlorure de zinc avec la toluidine.

Quand on ajoute de la toluidine à une solution alcoolique de chlorure de zinc, le mélange se prend en une masse cristalline formée de fines aiguilles enchevêtrées, qui se redissolvent quand on chauffe et qu'on ajoute un peu d'alcool. Par le refroidissement de cette solution filtrée, le sel cristallise en belles aiguilles brillantes groupées en houppes. L'eau le décompose; il est soluble dans l'alcool et dans les acides étendus. L'analyse conduit à la formule :

$$C^{14}H^{9}Az + ZnCl.$$

Sa dissolution dans l'acide chlorhydrique fournit par l'évaporation un sel cristallisé en tablettes ou en prismes verts, et qui constitue le *chlorhydrate de chlorozinc-toluidine*. Ce même sel se forme aussi par la combinaison directe du chlorhydrate de toluidine et du chlorure de zinc. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool; celui qui cristallise d'une solution aqueuse retient de l'eau de cristallisation, tandis que celui qui se dépose d'une solution alcoolique est anhydre. Sa formule est

$$(C^{14}H^{9}Az + ZnCl) + HCl.$$

L'auteur rechercha si d'autres bases que l'aniline et ses homologues peuvent former aussi des combinaisons définies avec le chlorure de zinc; il trouva qu'en effet la strychnine, la morphine, la quinine et la cinchonine s'unissent à ce chlorure en donnant naissance à des produits cristallisables.

Combinaison du chlorure de zinc avec la strychnine.

Chlorhydrate de chlorozinc-strychnine. — En ajoutant à une solution alcoolique de strychnine une solution alcoolique de chlorure de zinc, la liqueur se trouble et de l'oxyde de zinc hydraté se précipite; si alors on fait bouillir le mélange pendant un certain temps, et si on le filtre rapidement, il laisse déposer, par le refroidissement, des paillettes nacrées et brillantes qui, lavées et desséchées, constituent le chlorhydrate de chlorozinc-strychnine anhydre

$$(C^{42}H^{22}Az^{2}O^{4} + ZnCl) + HCl.$$

En dissolvant ce sel dans l'acide chlorhydrique étendu, évaporant la solution au bain-marie, et faisant cristalliser le résidu dans l'alcool, on obtient de beaux prismes transparents et brillants de chlorhydrate de chlorozinc-strychinine hydraté. Ce produit peut encore se préparer en traitant le chlorhydrate de strychnine par du chlorure de zinc neutre, dissous dans l'alcool. Quand on le maintient quelque temps à une température de 130°, il perd une partie de son eau de cristallisation. Sa composition est exprimée par la formule

$$(C^{42}H^{22}Az^{2}O^{4} + ZnCl) + HCl + 2aq.$$

Combinaisons du chlorure de zinc avec la morphine.

Chlorozinc-morphine. — Quand on décompose une solution de morphine dans l'alcool par une solution alcoolique de chlorure de zinc, il se précipite de l'hydrate d'oxyde de zinc ; la liqueur, chauffée pendant quelque temps à l'ébullition, laisse déposer, par refroidissement, des cristaux grenus et brillants. Ces cristaux renferment de l'eau ; ils sont assez solubles dans l'alcool ; leur formule est :

$$C^{34}H^{19}AzO^{6} + 2ZnCl + 4aq.$$

Chlorhydrate de chlorozinc-morphine. — Ce composé s'obtient en dissolvant le sel précédent dans l'acide chlorhydrique étendu, évaporant la solution à siccité et faisant cristalliser le résidu dans l'alcool ; on peut le préparer encore en faisant réagir du chlorure de zinc sur du chlorhydrate de morphine. Ce sel est facilement soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool ; l'analyse conduit à la formule

$$C^{34}H^{19}AzO^{6} + 2ZnCl + 14aq.$$

Combinaisons du chlorure de zinc avec la quinine.

Chlorhydrate de chlorozinc-quinine. — On peut préparer ce composé en traitant la quinine pure dissoute dans l'alcool par le chlorure de zinc ; de l'oxyde de zinc hydraté se précipite. On ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que le précipité se soit redissous, on chauffe la liqueur pendant un certain temps et on la filtre bouillante. Par le refroidissement elle laisse déposer le sel sous forme de petits prismes aplatis dont l'analyse conduit à la formule

$$(C^{40}H^{24}Az^{2}O^{4} + ZnCl) + 2HCl + 2aq.$$

Chlorhydrate acide de chlorozinc-quinine. — Quand on dissout le sel précédent dans de l'acide chlorhydrique étendu, ou bien quand on

traite par le chlorure de zinc une solution alcoolique bouillante de chlorhydrate de quinine acidulée, on obtient un sel cristallisé en fines aiguilles formant par leur groupement de petites boules. Ce sel est assez soluble dans l'eau et dans l'alcool; sa composition peut être représentée par la formule

$$(C^{40}H^{24}Az^{2}O^{4} + ZnCl) + 3HCl + 3aq.$$

Combinaisons du chlorure de zinc avec la cinchonine.

Chlorhydrate de chlorozinc-cinchonine. — On obtient ce composé comme les précédents en ajoutant à une solution alcoolique de cinchonine, du chlorure de zinc et ensuite de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que le précipité formé d'abord se soit redissous dans la liqueur bouillante. Le sel cristallise par refroidissement en petits grains fins et brillants. L'analyse conduit à la formule

$$C^{40}H^{24}N^{2}O^{2} + ZnCl + 2HCl + 2aq.$$

Chlorhydrate acide de chlorozinc-cinchonine. — Ce sel peut s'obtenir par les mêmes procédés que le composé de quinine correspondant. Il cristallise en aiguilles brillantes dont la composition peut se représenter par la formule

$$(C^{40}H^{24}N^{2}O^{2} + ZnCl) + 3HCl + aq.$$

Il résulte de ce qui précède que le chlorure de zinc a une grande tendance à s'unir aux bases organiques, et correspond sous ce rapport aux chlorures de platine, de palladium, d'or et de mercure. Ces combinaisons se rapprochent cependant un peu plus des composés mercuriques, en ce que le chlorure de zinc forme des sels à un ou plusieurs équivalents. Les bases qui ne décomposent pas le chlorure de zinc forment généralement avec lui des compositions anhydres, qu'une température élevée décompose : si la base est volatile, elle forme un produit chloré qui se volatilise, et le résidu renferme de l'oxyde de zinc. L'auteur n'a pas examiné les produits de la distillation sèche des combinaisons de chlorure de zinc avec une base non volatile ; on doit obtenir probablement des bases chlorées ou d'autres produits intéressants.

Action de l'acide azoteux sur la créatinine, par M. M. MARCKER (1).

M. Dessaignes, en faisant réagir l'acide azoteux sur la créatinine, avait déjà constaté, en 1856, la production d'une base $C^6H^{10}Az^6O^3$; mais la formule donnée à ce corps n'étant pas assez bien établie, l'auteur en a repris l'étude.

On dissout la créatinine dans le moins d'eau possible et on fait agir sur elle l'acide azoteux développé par un mélange d'acide arsénieux et d'acide azotique. La réaction est vive, il se dégage beaucoup d'acide carbonique et d'azote et la dissolution s'échauffe; au bout de quelque temps le développement de gaz se ralentit, et l'acide azoteux, dissous dans le liquide, le colore en brun foncé. Pendant le refroidissement, il se dépose des cristaux d'azotate de la nouvelle base. La plus grande partie du sel reste en dissolution, et on doit ajouter de l'ammoniaque pour le précipiter. On redissout la base dans de l'acide chlorhydrique étendu chaud, et on précipite de nouveau par l'ammoniaque.

On l'obtient ainsi sous forme d'une poudre d'un blanc éclatant, rude au toucher; vue au microscope, elle constitue une agglomération d'aiguilles déliées. Elle est difficilement soluble dans l'eau à froid, plus soluble à chaud, très-peu soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther. Sa composition est exprimée par la formule

$$C^4H^8Az^4O^2.$$

Pour préparer le chlorhydrate $C^4H^8Az^4O^2,HCl$ on fait dissoudre à chaud la base dans de l'acide chlorhydrique étendu; par une évaporation rapide, il cristallise en feuilles, et par une évaporation lente dans le vide, en prismes incolores, transparents. Il est assez soluble dans l'eau froide, très-soluble dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther. Il renferme de l'eau de cristallisation.

L'azotate $C^4H^8Az^4O^2,AzHO^3$ se présente sous forme de grandes tables rhombiques, incolores, transparentes. Il est moins soluble dans l'eau que le chlorhydrate, et insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'eau-mère, dans laquelle la base $C^4H^8Az^4O^2$ a été précipitée par l'ammoniaque, renferme, outre une grande quantité d'azotate d'ammoniaque, une autre base organique. Pour la recueillir, on évapore lentement; la base, mêlée avec un peu d'azotate d'ammoniaque, se dépose; on dissout dans l'alcool aqueux bouillant; pendant le refroi-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIII, p. 305. [Nouv. sér., t. LVII.] Mars 1865.

dissement, la base cristallise avant l'azotate d'ammoniaque; on la purifie par une nouvelle cristallisation.

Cristallisée dans une solution aqueuse, la base se présente sous forme de cristaux groupés en sphères, colorés en jaune pâle, solubles dans l'eau et dans l'alcool étendu, insolubles dans l'éther. Sa composition est exprimée par la formule $C^4H^8Az^4O^2$. L'acide chlorhydrique la dissout et forme avec elle une combinaison cristalline très-soluble dans l'eau même à froid, moins soluble dans l'alcool. Le chlorhydrate constitue des feuilles cristallines, blanches, transparentes.

Le sel double de cette base et de platine est assez soluble dans l'eau et dans l'alcool; il se décompose partiellement à chaud et à la lumière. Pour le préparer, on prend des solutions concentrées de chlorhydrate et de bichlorure de platine; en ajoutant un mélange d'éther et d'alcool, le sel double se précipite sous forme de petites tables jaunes.

Cette base est isomérique avec la première. L'équation suivante rend compte de leur formation :

$$2C^4H^7Az^3O + 11O = Az^2 + 3H^2O + 4CO^2 + C^4H^8Az^4O^2.$$

Elles renferment, comme on voit, 1 atome d'hydrogène de moins et 1 atome d'azote de plus que la créatine :

$C^4H^9Az^3O^2$	$C^4H^8Az^4O^2$
Créatine.	Nouvelle base.

La fusion de la base α, insoluble dans l'eau, a lieu à 210° centigr. et est accompagnée d'un dégagement de gaz; il se forme un liquide incolore qui, par le refroidissement, se prend en une masse jaunâtre, très-peu soluble dans l'eau. L'acide chlorhydrique la sépare en deux parties, dont l'une est soluble et basique, et l'autre insoluble, amorphe et colorée en brun.

La dissolution chlorhydrique est décolorée par du charbon animal et précipitée par l'ammoniaque. Il se forme un dépôt floconneux, gélatineux, incolore, soluble dans un excès d'ammoniaque et dans de la potasse aqueuse, et dont la composition est exprimée par la formule :

$$C^7H^{12}Az^{10}O^2.$$

Le chlorhydrate de cette base est très-soluble dans l'eau, ne cristallise pas facilement et est peu soluble dans l'alcool. Lorsqu'on ajoute de l'alcool absolu à une dissolution aqueuse moyennement concentrée et bouillante, jusqu'à ce qu'il y ait un précipité persistant à chaud, il se dépose pendant le refroidissement des aiguilles fines de chlorhydrate.

Les gaz qui se dégagent pendant la formation de la base sont de

l'acide carbonique et probablement de la méthylamine et de l'éthylamine. La réaction s'explique par l'équation suivante :

$$3C^4H^8Az^4O^2 = C^7H^{12}Az^{10}O^2 + CH^5Az + C^2H^7Az + 2CO^2.$$

Base α. Nouvelle base. Méthylamine. Éthylamine.

La base β isomérique $C^4H^8Az^4O^2$ ne se comporte pas de la même manière lorsqu'on la chauffe. Elle fond à 195° centigr. en fournissant un liquide brun. A 220° centigr., il y a un faible dégagement de gaz et elle se charbonne.

Action du brome sur la base α. — Lorsqu'on ajoute du brome goutte à goutte à la base α additionnée d'un peu d'eau, il se produit une vive réaction, et un composé bromé dépourvu de propriétés alcalines, soluble dans l'eau, prend naissance ; il se forme en même temps de l'acide bromhydrique. La dissolution est évaporée pour chasser l'acide bromhydrique ; le résidu est dissous dans l'eau, décoloré par du charbon animal et mis à cristalliser dans le vide. Des aiguilles d'un jaune faible se déposent ; leur composition est exprimée par la formule

$$C^4H^7Az^4BrO^2.$$

La base α, chauffée à 120° centigr. avec un excès de brome dans un tube scellé, se transforme en une résine renfermant du brome et insoluble dans tous les dissolvants.

Chauffée à 160° centigr. avec de l'iodure d'éthyle dans un tube scellé, la base α se transforme en une masse sirupeuse brune renfermant de l'iode. On soumet à la distillation pour chasser l'excès d'iodure d'éthyle et on fait bouillir avec de l'oxyde d'argent récemment précipité pour éloigner l'iode. L'oxyde d'argent détermine une décomposition partielle, car il se dégage de l'éthylamine.

La masse sirupeuse décolorée par l'oxyde d'argent est soluble dans l'eau ; elle renferme de l'argent qu'on précipite par l'hydrogène sulfuré. On évapore au bain-marie et on fait cristalliser ; il se dépose des aiguilles déliées qui, purifiées par des cristallisations répétées, sont blanches et soyeuses, très-solubles dans tous les dissolvants. Elles possèdent des propriétés alcalines et forment des sels solubles avec les acides.

Cette base, dont la formule semble être $C^4H^9AzO^4$, fond à 152° centigr. en donnant un liquide incolore qui, à 142° centigr., se prend en une masse cristalline rayonnée.

D'après M. Dessaignes, la base décrite par lui se décompose, lorsqu'on la traite par l'acide chlorhydrique, en sel ammoniac, en acide

oxalique et en un acide cristallisé que M. Strecker a reconnu être de l'acide méthylparabanique.

L'auteur a répété l'essai : en faisant bouillir la base avec de l'acide chlorhydrique, la décomposition n'est pas complète, et en la chauffant dans un tube scellé l'altération est trop profonde. Il se produit de l'acide carbonique provenant de la décomposition de l'urée à laquelle donne naissance l'acide parabanique traité par les acides.

L'auteur n'a pu obtenir l'acide méthylparabanique en quantité suffisante pour l'analyse, mais il est porté à croire qu'il se produit réellement de l'acide parabanique. Suivant M. Dessaignes, la réaction s'explique de la manière suivante :

$$\mathrm{C^6H^{10}Az^6O^3} + \mathrm{4H^2O} = \underbrace{\mathrm{C^4H^4Az^2O^3}}_{\text{Acide méthylparabanique.}} + \mathrm{4AzH^3} + \underbrace{\mathrm{C^2H^2O^4}}_{\text{Acide oxalique.}};$$

mais, d'après l'auteur, l'acide oxalique serait un produit d'altération de l'acide parabanique et la réaction aurait lieu comme suit :

$$\mathrm{C^4H^8Az^4O^2} + \mathrm{H^2O} = \mathrm{2AzH^3} + \underbrace{\mathrm{C^4H^4Az^2O^3}}_{\text{Acide parabanique.}}.$$

L'auteur propose pour la nouvelle base $\mathrm{C^4H^8Az^4O^2}$ les deux formules typiques suivantes :

$$\begin{array}{c}\mathrm{C^2Az^2} \\ \hline \left.\begin{array}{r}\mathrm{CH^3} \\ \mathrm{H^4}\end{array}\right\}\mathrm{Az^2} \\ \left.\begin{array}{r}\mathrm{CO} \\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{O}\end{array} \quad \text{et} \quad \left.\begin{array}{r}\mathrm{CAz} \\ \mathrm{C^2O^2} \\ \mathrm{CH^3} \\ \mathrm{H^5}\end{array}\right\}\mathrm{Az^3}.$$

La base C, décomposée par l'acide chlorhydrique, fournit les mêmes résultats.

Faits pour servir à l'histoire de la tyrosine, par MM. R. SCHMIDT et O. NASSE (1).

Les recherches de M. Wicke et de M. Städeler ont montré que la tyrosine appartient à la classe des acides amidés, et parmi les hypothèses mises en avant pour la faire dériver d'un acide (comme le glycocolle dérive de l'acide acétique et la leucine de l'acide caproïque), la plus vraisemblable est celle qui rattache la tyrosine à l'acide salicylique. Les faits qui appuient cette manière de voir sont : la formation de chloranile par l'action du chlore, la production d'acide phé-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIII, p. 211. Février 1865.

nique par la distillation, la réaction du chlorure ferrique sur l'acide tyrosisulfurique et la propriété qu'a la tyrosine de donner, comme l'acide salicylique, deux séries de sels.

Si l'on adopte cette manière de voir, il faut admettre que la tyrosine dérive de l'acide salicylique par la substitution de l'éthylamide à un atome d'hydrogène, de même que la sarcosine dérive de l'acide acétique par la substitution de la méthylamide à de l'hydrogène

$C^4H^4O^4$	$C^4H^3\left(\begin{matrix}C^2H^3\\H\end{matrix}\right\}Az\Big)O^4$,
Ac. acétique.	Sarcosine.
$C^{14}H^6O^6$	$C^{14}H^5\left(\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}Az\Big)O^6$.
Ac. salicylique.	Tyrosine.

On sait que M. Volhard a fait la synthèse de la sarcosine en faisant réagir la méthylamine sur l'acide monochloracétique. Les auteurs ont tenté une synthèse analogue de la tyrosine. Ils ont fait réagir une solution d'éthylamine sur l'acide iodosalicylique ; à 120° il n'y a pas d'action, tandis qu'à 130° elle va trop loin, et il se forme de l'iodure de phényle, mais pas traces de tyrosine. Ils n'ont pas mieux réussi en chauffant à 140° de l'iodure d'éthyle avec de l'acide amidosalicylique dans le but d'obtenir l'acide amido-éthylsalicylique qui a la même composition que la tyrosine.

L'un des auteurs, M. R. Schmidt, a montré autrefois que l'acide amidosalicylique se décompose par la chaleur en acide carbonique et oxyphénylamine; si donc la tyrosine était de l'acide amido-éthysalicylique, elle devrait, dans les mêmes circonstances, donner de l'éthyloxyphénylamine. Or M. Staedler a déjà montré que la tyrosine, chauffée brusquement, donne du carbonate d'ammoniaque et une huile sentant l'acide phénique; mais si, d'après les auteurs, on n'opère que sur de petites quantités à la fois, et en chauffant progressivement au bain d'huile jusqu'à 270°, la tyrosine fond, se boursoufle et donne un sublimé blanc. La solution aqueuse de ce sublimé est alcaline; neutralisée par l'acide chlorhydrique, elle donne une combinaison cristallisable qu'on peut purifier par dissolution dans l'eau et dans l'alcool, et qui forme avec le bichlorure de platine une belle combinaison cristallisable. Le sulfate de cette base est peu soluble et cristallise en belles aiguilles longues et incolores. L'azotate et l'acétate cristallisent aussi facilement; la base elle-même est peu stable, et par cela même difficile à isoler.

Les analyses du chlorhydrate montrent que l'on a affaire, en effet, à de l'éthyloxyphénylamine

$$C^{8}H^{11}AzO,HCl,$$

On a donc là un fait très-important de plus, venant appuyer l'hypothèse qui fait dériver la tyrosine de l'acide salicylique.

CHIMIE ANIMALE.

Sur la composition chimique du cerveau,
par M. O. LIEBREICH (1).

L'auteur a étudié la composition chimique du cerveau, et il y a reconnu la présence d'une substance qu'il appelle *protagon*. Voici comment il l'extrait du cerveau. On tue un animal en ouvrant les carotides, et on injecte de l'eau dans les artères jusqu'à ce que le liquide qui s'écoule des veines soit incolore. On obtient ainsi le cerveau nettoyé de sang. Débarrassé de ses membranes, il est broyé dans un mortier, puis agité avec de l'eau et de l'éther dans un flacon bouché. On expose le mélange à 0° et on enlève la couche éthérée, qui tient en dissolution la *cholestérine*; on répète plusieurs fois le traitement par l'éther. On filtre et on épuise la masse insoluble par de l'alcool à 85 p. 0/0 à la température de 45° centigr.; on filtre de nouveau et on expose à 0°; il se sépare alors un précipité floconneux abondant, qui est lavé avec de l'éther pour enlever la cholestérine mélangée. On dessèche dans le vide, on humecte avec un peu d'eau et on dissout dans de l'alcool à 45° centigr. Evaporée avec précaution, cette dissolution fournit des aiguilles cristallisées microscopiques de protagon (2).

Soumis à l'analyse, le protagon conduit à la formule suivante :

$$C^{116}H^{241}Az^{4}O^{22}Ph \quad (?)$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIV, p. 29. [Nouv. sér., t. LVIII.] Avril 1865.

(2) L'auteur opérait dans le principe d'une manière différente : il épuisait le cerveau avec un mélange d'eau et d'éther à la température ordinaire. Le protagon, peu soluble dans l'éther, se dissout facilement dans les produits de décomposition auxquels il donne naissance; après quelque temps la dissolution éthérée renferme du protagon en même temps que des acides gras provenant de l'altération de celui-ci. En filtrant la dissolution éthérée à la température de 20° centigr., et en la portant ensuite à 0°, le protagon se sépare sous la forme d'un précipité blanc qu'il suffit de laver avec de l'éther pour enlever la cholestérine.

Propriétés du protagon. — Le protagon, cristallisé dans une dissolution alcoolique et desséché dans le vide, est une poudre floconneuse légère. Il est difficilement soluble dans l'éther et dans l'alcool à froid, plus soluble à chaud. Il n'est pas soluble sans décomposition dans l'alcool absolu au-dessous de 55° centigr.; car il se forme des gouttes huileuses dues à une altération du protagon. Traité par l'eau, il se gonfle et constitue une masse gélatineuse opaque. En ajoutant une plus grande quantité d'eau, on obtient une dissolution opaline. Chauffé avec des dissolutions salines concentrées, il se coagule. L'acide acétique cristallisable le dissout. Le protagon se décompose vers une température de 75 à 80° centigr.; plus il est sec, plus l'altération est rapide.

Lorsqu'on le fait bouillir pendant vingt-quatre heures avec de l'eau de baryte, il éprouve une décomposition intéressante; on précipite l'excès de baryte par de l'acide carbonique, on filtre; la liqueur filtrée renferme du phosphoglycérate de baryte, et une nouvelle base que l'auteur appelle *neurine*. Pour extraire celle-ci, on concentre par l'évaporation, on précipite l'acide phosphoglycérique par l'acétate de plomb, ou filtre, on élimine l'excès de plomb au moyen d'hydrogène sulfuré; on filtre de nouveau et on évapore la liqueur filtrée à siccité, après avoir ajouté de l'acide oxalique pour chasser l'acide acétique. On fait dissoudre dans l'eau et digérer avec du carbonate de baryte. On obtient une liqueur alcaline, qu'on neutralise exactement avec de l'acide chlorhydrique; on évapore à consistance sirupeuse et on ajoute du bichlorure de platine. L'alcool absolu précipite un chlorure double de neurine et de platine d'un jaune orangé clair. Une dissolution aqueuse laisse déposer des tables hexagonales enchevêtrées, ressemblant à de l'urée. La composition de ce sel est exprimée par $C^5H^{14}AzCl^3Pt$. En précipitant le platine par l'hydrogène sulfuré, on obtient le chlorhydrate de neurine cristallisé en aiguilles fines, soyeuses, très-hygroscopiques.

Le protagon décomposé par la baryte forme encore d'autres produits d'altération, parmi lesquels l'auteur a reconnu l'acide stéarique et un autre acide gras différent de l'acide oléique, et cristallisant dans l'alcool et l'éther en petites aiguilles.

Lorsqu'on fait bouillir le protagon avec de l'acide chlorhydrique faible dans l'obscurité pendant douze heures, la dissolution se colore en jaune pâle et il se dépose des flocons blancs. On les sépare par la filtration et on les lave avec de l'eau jusqu'à ce qu'il passe une liqueur opaline à travers le filtre; on obtient ainsi une matière ressemblant à

du protagon gonflé par l'eau, mais plus transparent que celui-ci. Dissoute dans l'alcool et soumise à une lente évaporation, elle se dépose sous forme d'aiguilles ressemblant au protagon, mais ne renfermant pas de phosphore. La dissolution alcoolique exposée à la lumière directe du soleil se décompose en se colorant en rouge et en déposant une poudre brun-rouge.

Sur la réduction et l'oxydation de la matière colorante du sang, par M. G. STOKES (1).

Le mode d'observations suivi par l'auteur est celui qui a été indiqué par M. Hoppe, et qui consiste à observer la matière colorante du sang à travers un prisme et à en déterminer les lignes d'absorption. C'est ainsi que M. Hoppe a reconnu que la matière colorante du sang n'est pas altérée par l'ammoniaque et par les carbonates alcalins, mais immédiatement par les acides; les alcalis fixes déterminent plus lentement sa décomposition. Le produit de cette altération est identique avec l'hématine de M. Lecanu.

D'après M. Hoppe, le sang de tous les animaux présente les mêmes raies d'absorption; l'auteur a pris du sang de bœuf ou de mouton, l'a fait coaguler et a traité le caillot par de l'eau.

Si l'on ajoute à cette solution du sulfate ferreux additionné d'acide tartrique, puis d'ammoniaque pour rendre la liqueur alcaline, sa couleur devient pourpre, et son spectre est profondément modifié; au lieu des deux raies caractéristiques que l'on observait dans le spectre primitif, on ne voit plus qu'une seule raie d'absorption beaucoup plus large que les précédentes et à contours vagues. En outre, le liquide laisse passer les rayons bleus plus facilement que précédemment, et les rayons verts plus difficilement.

Si l'on abandonne cette solution ainsi modifiée, à l'action de l'air, dans une capsule, elle reprend ses caractères primitifs, par suite d'une oxydation. L'action du sulfate de fer est donc une action *réductrice;* cette réduction peut aussi se produire par le chlorure stanneux et par le sulfure ammonique.

Comme l'hématine n'est qu'un produit de décomposition du sang, l'auteur propose pour la matière colorante inaltérée le nom de *cruorine,* et distingue entre la *cruorine écarlate* et la *cruorine pourpre.*

Si l'on abandonne l'extrait aqueux du caillot dans un flacon bouché,

(1) *Philosophical Magazine*, t. XXVIII, n° 190, nov. 1864, p. 391; *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. I, p. 43.

il devient plus foncé, parce qu'il se forme de la cruorine pourpre ; agite-t-on ensuite avec de l'air, la couleur redevient plus claire; il se reforme de la cruorine écarlate.

Si l'on ajoute à l'extrait aqueux un sel stanneux additionné d'acide tartrique, la cruorine est rapidement réduite; par l'agitation avec de l'air, elle s'oxyde de nouveau; mais après quelques minutes, elle éprouve de nouveau une réduction, et ainsi de suite jusqu'à ce que tout le sel stanneux soit oxydé.

Si l'on ajoute à l'extrait aqueux du caillot de l'acide acétique ou tartrique, il se colore en rouge-brun et présente alors troies raies d'absorption. Pour observer convenablement ce spectre, il faut ajouter à l'extrait, de l'éther et quelques gouttes d'acide acétique; par l'agitation, l'éther enlève toute la matière colorante, et cette solution éthérée laisse voir le spectre très-nettement.

Si l'on ajoute de l'ammoniaque à la liqueur, celle-ci ne présente plus le spectre de la cruorine, mais celui de l'*hématine*; cette dernière a donc pris naissance par l'altération de la cruorine sous l'influence de l'acide acétique.

Comme la cruorine, l'hématine est susceptible de réduction et d'oxydation. Le sulfate ammonique fait apparaître dans le spectre de sa solution deux raies d'absorption analogues à celles de la cruorine, mais dans la partie la plus réfrangible du spectre, par l'agitation à l'air de la liqueur ainsi réduite, l'hématine reparaît avec son premier caractère, c'est-à-dire à l'état d'*hématine brune*; l'auteur appelle celle qui est réduite *hématine rouge*.

Si on chauffe une solution de cruorine écarlate avec de l'ammoniaque et si l'on ajoute de l'alcool, il se forme de l'hématine brune que l'on transforme facilement en hématine rouge, par l'addition de sulfure ammonique. Comme la cruorine est très-altérable par l'eau, par l'alcool, par les acides, etc., il vaut mieux, pour reconnaître le sang, observer les phénomènes d'absorption que présente la solution beaucoup plus stable d'hématine.

M. Hoppe avait trouvé que le sang artériel et le sang veineux présentent les mêmes raies d'absorption, mais l'auteur pense que ce physiologiste ne s'était pas assez mis à l'abri de l'air, et il a trouvé que le sang veineux contient des quantités notables de cruorine pourpre qui passent à l'état de cruorine écarlate lors du passage du sang dans les poumons.

Lorsque l'on agite du sang avec de l'acide carbonique, ce sang présente exclusivement le spectre de la cruorine pourpre; la réduction

s'explique dans ce cas, d'après l'auteur, par la propriété que possède l'acide carbonique de déplacer l'oxygène dissous dans le sang.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Nouveaux procédés ayant pour but de revêtir les métaux d'une couche adhérente et brillante d'autres métaux, par M. Fréd. WEIL (1).

L'auteur commence par faire observer que les procédés galvanoplastiques, en usage pour déposer les métaux les uns sur les autres, ont l'inconvénient d'être assez coûteux et d'exiger des appareils d'un entretien dispendieux et qui, dans le cas le plus fréquent des bains cyanurés, sont une source d'insalubrité pour les ouvriers.

L'auteur commence par rappeler les dépôts au trempé de M. Elkington relatifs à la dorure, la précipitation au bain de pyrophosphate de M. Roseleur, et le blanchiment des épingles par la crème de tartre et l'étain ; l'auteur passe encore en revue le procédé de cuivrage du fer et de la fonte, sans décapage préalable, dû à M. Oudry, procédé qui a pris dans ces dernières années une importance industrielle ; la méthode de M. Dumas pour le laitonnage des pièces de fer et de fonte, et les travaux de M. Becquerel sur l'application de certains chlorures doubles au revêtement des métaux par la pile, etc.

Le procédé proposé et employé par M. Fr. Weil consiste dans l'emploi de bains formés de sels ou d'oxydes métalliques tenus en dissolution alcaline (sodique ou potassique), et dans le cas le plus habituel en présence de matières organiques, telles que l'acide tartrique, la glycérine, l'albumine ou toute autre substance inoffensive empêchant la précipitation de l'oxyde par l'alcali fixe. Le dépôt a lieu le plus ordinairement à la température ordinaire, quelquefois à une température élevée. Suivant l'auteur, il faut surtout attribuer de l'importance à ses procédés de cuivrage et de bronzage du fer, de la fonte et de l'acier ; ses moyens permettent, en outre, de faire varier à volonté les couleurs et les tons, et de produire une série de résultats que l'industrie n'a pu obtenir jusqu'ici ni directement ni d'une manière durable.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IV, p. 374 (1865).

CUIVRAGE.

Composition de la dissolution pour cuivrer. — Sur 10 litres d'eau :

Sulfate de cuivre cristallisé	350gr
Sel de Seignette cristallisé (tartrate sodico-potassique)	1,500
Soude caustique à la chaux contenant 50 à 60 p. % de soude libre	800

Cette dissolution, qui donne constamment d'excellents résultats, contient à peu près 2 équivalents d'acide tartrique pour 1 équivalent d'oxyde de cuivre.

Action des divers métaux sur cette dissolution. — Le fer, la fonte et l'acier, ainsi que les métaux dont les oxydes sont insolubles dans la potasse et la soude, ne subissent aucun changement lorsqu'on les introduit dans ces bains. Pour obtenir le cuivrage, il faut plonger du zinc ou du plomb dans le bain, avoir soin que les objets en fer, fonte ou acier se touchent entre eux et qu'un seul de ceux-ci soit au contact du zinc. Dans ces conditions, le cuivre se dépose en contractant une très-grande adhérence avec le fer.

La couche de cuivre augmente dans certaines limites pratiques avec le temps de l'immersion. L'auteur est porté à admettre que l'action galvanique n'intervient pas seule pour opérer le cuivrage de la fonte, du fer et de l'acier dans les conditions qui viennent d'être décrites.

En effet, les métaux dont les oxydes sont solubles dans la potasse ou la soude et ne forment qu'un seul oxyde basique, ne se couvrent dans les bains que d'une pellicule de cuivre dont l'épaisseur n'augmente pas avec le temps de l'immersion.

L'étain pur, introduit dans la dissolution à froid, ne se cuivre pas; s'il est en contact avec du zinc, il s'oxyde; le protoxyde d'étain formé agit comme réducteur de la solution cuivrique, et il y a précipitation de protoxyde de cuivre rouge. Au bout de quelque temps d'immersion de l'étain en excès, la liqueur ne contient plus de cuivre en dissolution.

Exécution des procédés de cuivrage. — Le décapage des objets en fer, fonte ou acier, se fait à l'eau acidulée (1); on passe ensuite à l'eau et on achève le lavage à l'eau alcalisée par la soude; on gratte-bosse, on lave de nouveau et on plonge dans le bain cuivrique avec contact de zinc.

(1) On emploie l'eau aiguisée d'acide sulfurique à 2° B. L'action doit durer de 5 à 10 minutes.

La suspension dans le bain cuivrique se fait au moyen de fils de zinc. La durée de l'immersion peut varier de 3 à 72 heures, en raison de la nuance, de la qualité et de l'épaisseur de la couche de cuivre à déposer. On ouvre alors à la partie inférieure un robinet et on fait écouler la liqueur cuivrique. On fait arriver de l'eau sur les objets cuivrés et on lave. On enlève les objets, on les gratte-bosse et on dessèche d'abord à la sciure de bois, puis à l'étuve.

L'emploi de fils de zinc, au lieu de feuilles, amène une grande économie.

Pour maintenir l'homogénéité du bain lorsqu'on opère sur une grande échelle, l'auteur, d'après les conseils de M. Dumas, a recours à une disposition particulière dans le réservoir à cuivrage. Le liquide se renouvelle par le bas et s'écoule goutte à goutte ou par filet mince à la partie supérieure, le niveau restant constant.

Revivification du bain épuisé. — Au bout d'un grand nombre de cuivrages, on revivifie les liqueurs épuisées comme il suit :

Le zinc en dissolution est précipité par le sulfure de sodium sans excès, et on recharge la dissolution de sulfate de cuivre. On peut maintenir constante la saturation du bain de cuivrage à l'aide de l'artifice suivant :

On introduit dans le réservoir à liqueur cuivrique un cylindre muni à sa partie supérieure d'un clapet en caoutchouc s'ouvrant de bas en haut. Ce liquide contient de l'oxyde de cuivre hydraté. La soupape est commandée par un aréomètre flottant dans le liquide du réservoir. A mesure que la densité de la liqueur diminue par l'effet du cuivrage, l'aréomètre flotteur, en s'abaissant, ouvre la soupape. Le liquide s'introduit dans le cylindre et dissout de l'oxyde de cuivre; on agite, et lorsque le bain est revenu à sa densité normale, la soupape se referme.

Les matières premières, d'une certaine valeur, qui entrent dans les dissolutions de cuivre, savoir : la soude caustique, le sel de Seignette ou la glycérine, servent ainsi indéfiniment.

Les avantages attribués par l'auteur à son procédé, lorsqu'on suit toutes les précautions indiquées, sont :

1° L'adhérence parfaite du cuivre déposé sur le fer, la fonte et l'acier ;

2° La rapidité, la simplicité et l'économie;

3° La reproduction fidèle des détails les plus délicats;

4° La beauté des nuances ;

5° L'innocuité et la stabilité de la dissolution;

6° La possibilité de permettre la réparation des pièces cuivrées ou recouvertes d'un métal quelconque par les procédés de l'auteur (1).

Bronzes ordinaires. — Les bronzes jaunes se bronzent en belles nuances dans les bains de cuivre sans le contact du zinc.

L'alliage qui a fourni les plus belles nuances par l'action des bains cuivriques était formé de :

Cuivre	83
Zinc	14
Plomb	0,6
Etain	1,3
Nickel	1,1

Bronzage du cuivre rouge. — Le bronzage du cuivre rouge, même galvanique, s'opère au contact du zinc en faisant varier la nature du sel de cuivre et les proportions d'alcali et de sel de Seignette.

Zincage. — On peut zinguer le cuivre ou les métaux cuivrés par immersion dans une dissolution concentrée de potasse ou de soude portée à 100° en présence du zinc métallique.

La couche du zinc déposée est adhérente et brillante.

Le zincage est plus rapide lorsque le zinc en contact avec l'acide a en même temps le contact du plomb.

L'auteur considère le zinc ainsi déposé comme étant moins attaquable par les liquides acidulés que le zinc ordinaire.

Étamage et plombage. — On peut encore étamer et plomber le cuivre et les métaux cuivrés ainsi que la fonte, le fer et l'acier en contact avec le zinc, au moyen d'un sel d'étain ou de plomb dissous dans une lessive concentrée de potasse ou de soude caustique portée à 50 ou 100° centigr.

On n'obtient pas ainsi un dépôt d'étain ou de plomb pur; le dépôt contient du zinc. Pour avoir un dépôt de métal pur et d'une épaisseur croissante, on place dans le vase qui contient la dissolution d'étain un vase poreux contenant la lessive alcaline et le zinc métallique. L'objet à étamer est immergé dans le vase extérieur, et la communication de l'objet avec le zinc est établie au moyen d'un fil conducteur. Lorsque la lessive est saturée d'oxyde de zinc, on peut la revivifier en la précipitant par le sulfure de sodium.

Bronzage véritable. — On peut revêtir le fer, la fonte, l'acier et d'au-

(1) A cet effet il suffit de nettoyer à la lessive alcaline la partie endommagée de l'objet, d'entourer cette partie d'un godet élastique contenant la dissolution et de toucher l'objet avec un fil de zinc; il se forme alors un nouveau dépôt de métal.

tres métaux d'une couche d'alliage de cuivre et d'étain (bronze véritable) par une opération exécutée à froid au contact du zinc.

On arrive à ce résultat en ajoutant au bain de cuivre du stannate de soude ou une dissolution de bichlorure d'étain traitée préalablement par une quantité suffisante de soude. L'immersion de l'objet au contact du zinc détermine le dépôt de bronze.

Bains alcalins renfermant d'autres métaux que le cuivre. — Les bains tartro-alcalins contenant, au lieu de cuivre, du cobalt ou du nickel, par exemple, ne donnent pas lieu à un dépôt métallique adhérant en présence du zinc; il y a dégagement d'hydrogène. Le cuivre ou les métaux préalablement cuivrés se recouvrent à chaud d'un dépôt métallique blanc qui est un alliage de zinc et de cobalt, de zinc et de nickel, etc.

Les oxydes de chrome Cr^2O^3, d'aluminium Al^2O^3 en dissolution alcalino-organique, ne donnent pas lieu à une réduction de leur métal lorsqu'on y plonge du fer, etc.

Alliages de manganèse, par M. PRIEGER (1).

En Allemagne, M. E. Prieger prépare industriellement des alliages de manganèse avec le fer ou le cuivre qui jouissent de propriétés précieuses et dont les applications deviennent chaque jour plus utiles et plus nombreuses.

Pour préparer les alliages de fer et de manganèse (ferro-manganèse) on fait une mélange d'oxyde de manganèse pulvérisé, de poussier de charbon (en quantité correspondante à l'oxygène de l'oxyde) et de fer métallique assez divisé, tel que fonte en grenailles, limailles ou tournures de fer ou d'acier, etc.; le mélange est introduit dans un creuset en graphite pouvant en contenir de 15 jusqu'à 25 kilogr.; on le recouvre d'une couche de poussier de charbon, de sel marin, etc., puis on chauffe au blanc pendant quelques heures. Après le refroidissement on trouve au fond du creuset un culot métallique homogène qui ne contient que des quantités insignifiantes de corps étrangers. Parmi ces alliages les plus importants sont ceux renfermant 2 équivalents de manganèse pour 1 équivalent de fer, et 4 équivalents de manganèse pour 1 équivalent de fer, et correspondant à 66,3 p. % et 79,7 p. % de manganèse. Tous les deux sont plus durs que l'acier trempé; ils sont susceptibles de recevoir un très-beau poli; ils fondent à une tem-

(1) *Deutsche industrie-Zeitung*, t. CLXXXV, p. 184.

pérature rouge et peuvent facilement être coulés; à l'air ils ne s'oxydent pas, et même dans l'eau leur oxydation n'est que superficielle; leur couleur est blanche et tient le milieu entre celle de l'acier et celle de l'argent.

Les alliages de cuivre et de manganèse s'obtiennent d'une manière analogue; ils ressemblent au bronze, mais sont beaucoup plus durs et plus résistants. Les alliages d'étain sont très-fusibles, très-résistants et faciles à travailler; pour leur couleur et leur éclat on peut les comparer à l'argent.

L'alliage de fer et de manganèse fournit un moyen très-simple d'ajouter au fer ou à l'acier une quantité déterminée de manganèse; par l'addition de 1/10 jusqu'à 5 p. % on obtint des résultats très-satisfaisants.

Remarques sur la préparation du jaune de chrome, par M. DULLO (1).

La préparation d'un beau jaune de chrome est assez difficile à réaliser, et souvent le produit que l'on obtient, au lieu de garder sa couleur jaune-serin clair, prend graduellement une teinte orangée.

Ce changement de nuance nuit beaucoup à la beauté de la couleur, et, par conséquent, aussi à sa valeur; on peut, sinon tout à fait l'éviter, du moins en atténuer l'intensité, quand on laisse séjourner quelque temps le précipité de chromate de plomb dans l'obscurité.

La raison pour laquelle cette nuance orangée se produit si facilement est la suivante : le chromate neutre de plomb, qui constitue le *jaune de chrome*, possède une couleur jaune serin clair, tandis que le sel basique, communément appelé *rouge de chrome*, est orangé; mais le premier, comme presque tous les sels plombiques, a une certaine tendance à passer à l'état de sel basique; il en résulte un changement de couleur plus ou moins prononcé qui se produit surtout quand on s'est servi de l'acétate de plomb pour préparer le jaune de chrome. Cette altération est moins à craindre si l'on emploie l'azotate de plomb, et si l'on verse la dissolution de ce sel dans celle du chromate de potasse de manière à laisser ce dernier en léger excès. L'emploi de l'azotate de plomb est peut-être trop coûteux dans quelques cas, mais aussi il fournit un produit d'une couleur plus pure et surtout moins orangée que l'acétate.

(1) *Deutsche illust. Gew. Zeit.; Polytech. Notizblatt*, 1865, p. 235.

Procédé pour rendre le bois plastique (1).

On vient de découvrir récemment une méthode très-simple pour rendre le bois plastique. Elle consiste à injecter dans le bois de l'acide chlorhydrique étendu, sous une pression d'environ 2 atmosphères. L'injection doit être continuée pendant un certain temps selon la nature du bois; on n'enlève pas l'écorce, et par une disposition très-simple le liquide injecté par une extrémité du tronc peut être recueilli, en partie, à l'autre extrémité. Si le bois, encore humide, est soumis à une pression, et si les cellules ont été préalablement lavées avec de l'eau, son volume peut être réduit au dixième du volume primitif; les fibres peuvent se rapprocher excessivement sans se casser ou se déchirer, et quand elles sont sèches elles n'ont aucune tendance à se séparer de nouveau. Les bois traités d'après cette méthode peuvent servir à une foule d'emplois. Si après l'action de l'acide chlorhydrique on lave et dessèche le bois, il se laisse tailler et ciseler avec une grande facilité et peut être employé admirablement pour la sculpture. On dessèche le bois en faisant passer de l'air, sous pression, à travers les cellules, à une température d'environ 37°; l'humidité est chassée rapidement, et comme la contraction a lieu d'une manière uniforme dans toute la masse, il ne se produit pas de fentes. Les couleurs ou les différentes substances qui garantissent le bois contre la pourriture peuvent être injectées d'une manière analogue; le verre soluble ou la silice fraîchement précipités le rendent à la fois très-durable et incombustible.

CHIMIE APPLIQUÉE A L'AGRICULTURE.

Nouvelles observations au sujet de la conservation des vins, par M. PASTEUR (2).

M. Pasteur pense que le problème de la conservation des vins et de leur transport facile est résolu de la manière la plus complète et la plus satisfaisante en soumettant ces vins à une élévation de température pendant quelques instants seulement.

(1) *Wochenschr. des nied. R. oest. Gew. Vereins*, 1865, p. 502.
(2) *Comptes rendus*, t. LXI, p. 274 (1865).

Il suffit, en effet, de porter la masse du vin à 60 ou 70° pendant quelques minutes, pour que le vin acquière une résistance extraordinaire à toutes les maladies qui peuvent l'atteindre; on peut même espérer, d'après quelques essais qui ont cependant besoin de confirmation, qu'il suffira de porter les vins à une température de 45°, ce qui est très-important, car en construisant des hangars vitrés à double enveloppe de verre, des masses considérables de vin pourraient être amenées à la température voulue par la chaleur naturelle du soleil, en profitant de la propriété des rayons de chaleur obscure de traverser difficilement le verre.

Le vin, après l'action de cette température, se conserve très-longtemps, même en vidange, et ses propriétés n'ont pas été le moins du monde modifiées : sa couleur a été plutôt avivée qu'affaiblie, il n'a rien perdu de son bouquet et n'a rien déposé. Un expert ayant été appelé à donner son avis sur des vins semblables, dont les uns avaient été chauffés et les autres conservés tels quels, il a, sept fois sur neuf, donné la préférence au vin chauffé, en disant toutefois que les vins comparés étaient si peu différents qu'on pouvait s'y tromper. Jusqu'à présent les essais de M. Pasteur n'ont guère porté que sur les vins en bouteille. Nous croyons savoir qu'il poursuit ses expériences sur les vins en tonneaux. Bw,

Sur la garance, par M. PETZHOLDT (1).

Pendant un voyage que fit l'auteur aux bords de la mer Caspienne, dans les districts de Kuba et de Derbent, il eut occasion d'étudier la culture de la garance qui, dans ces pays, est exploitée sur une grande échelle. Il rapporta des racines de garance de diverses provenances, ainsi que des échantillons des terres qui les avaient produites. Dans le but d'examiner quels sont les engrais les plus convenables pour cette culture et à quelle époque ou à quelle période du développement de la plante il est le plus utile de les employer, M. Petzholdt avait eu soin de choisir des échantillons de garances de différentes années, provenant soit de champs déjà épuisés par la culture de la garance, soit de terres nouvellement consacrées à cette exploitation. Il avait joint aussi à chaque espèce de garance un échantillon de la terre qui l'avait produite.

Nous donnons dans le tableau suivant les résultats des analyses de quelques sortes de garance; les analyses *a*, *b* et *c* sont extraites des

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCV, p. 211.

	a Garance d'Alsace d'un terrain calcaire.	*b* Garance d'Alsace d'un terrain pauvre en chaux.	*c* Garance de Hollande.	**Traitées par l'eau**		**Non traitées par l'eau**	
				I Karamite (4e année) de Derbent.	II Karamite (6e année) de Derbent.	III Karamite (15e année) de Derbent.	IV Karamite (22e année) de Derbent.
Potasse	29.68	27.47	3.42	35.86	34.47	39.20	39.19
Soude	11.90	0.09	25.76	0.00	4.47	2.34	5.72
Chaux	34.92	30.16	16.29	14.87	11.70	32.78	27.19
Magnésie	3.76	3.79	3.17	15.01	20.42	4.86	7.09
Oxyde de fer	1.19	3.47	2.67	0.93	3.19	0.95	0.69
Chlorure de sodium	7.85	22.52	12.58	18.86	7.45	4.25	5.49
Acide phosphorique	5.32	4.76	16.84	10.76	11.49	8.15	9.14
Acide sulfurique	3.72	2.21	2,86	1.99	1.70	2.17	3.89
Silice	1.66	5.53	16.41	1.72	5.11	5.30	1.60
TOTAUX	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Annales de Chimie de Liebig (1) et n'ont pas été faites avec la garance du Caucase; nous les donnons seulement pour qu'elles puissent servir de termes de comparaison.

Ces racines de garance qui avaient été desséchées à 115°, contenaient en outre, sur 100 parties, en moyenne 8 à 9 parties de cendres, ainsi :

Le N°	I	renfermait	9,36 p. %	de cendres.
	II	—	10,37	—
	III	—	9,02	—
	IV	—	6,07	—
	a	—	8,25	—
	b	—	8,42	—

Par l'inspection de ce tableau on peut voir que la garance exige pour son développement une grande quantité d'alcalis, surtout de potasse (nous en exceptons la garance de Hollande). Les engrais riches en alcalis ou en sels de potasse doivent donc, dans tous les cas, être les plus convenables pour fumer les terres destinées à la culture de la garance.

L'auteur a fait également l'analyse de quelques-uns des échantillons de terres qu'il avait rapportés; il a obtenu les résultats suivants :

	I Terrain épuisé de Kuba du Chutor-Minachuri.	II Terrain de Kuba du Chutor-Minachuri ayant le même aspect que le n° I.	III Terrain de Derbent.	IV Terrain de Derbent ayant produit la garance n° III.	V Terrain de Derbent ayant produit la garance n° IV.
Partie insoluble	73.80	62.64	72.13	84.67	84.10
Alumine	3.45	6 03	7.54	8.44	9.06
Oxyde de fer	8.58	6.59			
Silice	1.10	10.40	5.80	4.76	4.75
Acide sulfurique	0.08	0.10	0.10	0.03	0.03
Acide phosphorique	0.10	0.37	0.19	0.06	0.10
Chaux	5.14	5.82	6.92	0.54	0.45
Magnésie	1.40	1.50	1.75	0.83	0.83
Potasse	0.62	0.93	0.43	0.57	0.57
Soude	0.00	0.31	0.06	0.07	0.09
Chlorure de sodium	0.03	0.03	0.02	0.01	0.01
Acide carbonique	5.70	5.28	5.06	0.02	0.01
TOTAUX	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

L'analyse n° I est celle d'un terrain déjà épuisé par suite de la pro-

(1) *Annales de Chimie* de Liebig, 1845, t. LIV, p. 345 et 346.

duction de garance pendant plusieurs années consécutives; le terrain n° II n'avait encore donné que deux récoltes. Aussi on peut voir que le premier est beaucoup plus pauvre en principes nécessaires au développement de la garance tels que silice, acides sulfurique et phosphorique, chaux, magnésie et alcalis.

CHIMIE PHOTOGRAPHIQUE.

Le procédé Eburneum, par M. BURGESS (1).

Il faut avant de commencer une opération avoir à sa disposition les objets suivants :

1° Feuilles de verre plan;

2° Solution saturée de cire de la plus belle qualité possible dans l'éther méthylé;

3° Solution de caoutchouc dans la benzine, faite dans les proportions suivantes :

Caoutchouc	6 grains	(0gr,388)
Benzine	1 once	(31gr,10)

4° Collodion négatif de bonne qualité : ceux qui donnent une couche ferme sont bons, ceux qui donnent une couche cornée sont meilleurs encore;

5° Bain de nitrate d'argent amené à l'état convenable pour l'obtention des négatives;

6° Solution révélatrice : si le cliché est très-vigoureux, on emploiera le sulfate de fer; s'il est faible, avec de grandes lumières, on préférera l'acide pyrogallique; voici les proportions :

Protosulfate de fer	5 grains	(0gr,323)
Acide citrique	5 grains	(0gr,323)
Acide acétique cristallisable	5 minimes	(0c.c,323)
Eau	1 once	(31c.c,10)

ou bien

Acide pyrogallique	3 à 6 grains	(0gr,161 à 0gr,323)
Acide citrique	3 grains	(0gr,161)
Acide acétique cristallisable	20 minimes	(1c.c,272)
Eau	1 once	(31gr,10)

(1) *The Photographe News,* 5 Mai 1865.

7° Bain fixateur composé comme ci-dessous :

Cyanure de potassium	1/2 once	(15gr,5)
Eau	1 pinte	(0lit,567)

8° Bain de virage formé de :

Chlorure d'or	1 grain	(0gr,064)
Eau	6 onces	(186c.c,60)

9° Gélatine opacifiée, on l'obtient en mélangeant :

Gélatine de France bien liquide	5 onces	(155gr,10)
Eau	20 onces	(620c.c)
Glycérine	1/2 once	(15c.c,5)
Oxyde de zinc	1 once	(31gr,10)

10° Collodion à émailler, de M. Mawson;

11° Glycérine pure;

12° Chambre à reproductions;

13° Niveau à bulle d'air;

14° Deux ou trois pieds à vis calantes;

15° Une boîte pour dessécher les glaces;

16° Bichlorure de mercure;

17° Sulfhydrate d'ammoniaque.

Après avoir parfaitement nettoyé ses verres, l'opérateur étend dessus, avec un tampon de coton, la solution de cire; lorsque l'éther est évaporé, il polit la surface avec un linge de toile jusqu'à ce que la cire ne forme plus qu'une couche presque invisible. Les verres ainsi préparés peuvent se garder une semaine ou deux dans une boîte à glace sans avoir besoin d'un nettoyage nouveau.

On vernit alors les bords des verres avec la solution de caoutchouc, puis on les recouvre de collodion négatif et on les immerge dans le bain d'argent. On expose et on procède au développement. Lorsque l'image est suffisamment venue, on la fixe dans le bain de cyanure, on la lave sous un robinet et on la place dans le bain de virage. Elle y doit séjourner jusqu'à ce que l'épreuve entière, regardée par transparence, apparaisse virée. Si l'on désire un ton brun, au lieu d'employer le bain d'or, on verse sur la couche une solution saturée de bichlorure de mercure qu'on rejette dès que l'image a blanchi; on lave et on verse la solution suivante :

Eau	1 once	(31c.c,10)
Hydrosulfate d'ammoniaque	6 gouttes	

Un bon lavage d'un quart d'heure sous un robinet complète l'épreuve.

Lorsqu'elle est sèche, on colle verticalement sur les bords de la glace des bandes de papier de façon à former une cuvette dont la glace, le collodion en dessus, forme le fond. On place cette cuvette sur un pied à vis calante, bien dressé à l'aide du niveau à bulle d'air. Aussitôt que la couche est solidifiée, on empâte la glace dans la boîte où elle doit sécher. A une température de 15 à 20°, la dessiccation a lieu en 76 heures. On recouvre alors la couche de collodion simple ou de vernis et on en découpe les bords avec un canif. L'épreuve se soulève facilement et se présente avec une belle surface polie; il n'y a plus qu'à la monter.

En suivant ce procédé, on rencontre certains accidents que l'auteur signale en en indiquant le remède :

1° *Les blancs de l'image ne sont pas purs, quoique le mélange gélatineux soit aussi blanc qu'on puisse le désirer.*

Cela tient à un voile dans l'épreuve; on peut remédier à ce défaut, lorsqu'il est peu prononcé, en versant sur la glace la solution suivante :

Teinture d'iode	6 gouttes	
Iodure de potassium	2 grains	($0^{gr},129$)
Eau	1 once	($31^{c\cdot c},10$)

On laisse ce mélange sur la glace pendant quelques minutes, on lave bien, puis on fixe avec une solution faible de cyanure de potassium qu'on prépare en mélangeant :

Bain fixateur	1 drachme	($3^{c\cdot c},88$)
Eau	4 onces	($125^{c\cdot c}$)

2° *L'épreuve est dure, quoique le cliché soit doux.*

Ce défaut provient soit d'une exposition trop courte, soit d'un développement trop long.

3° *La surface n'est point nette au moment où on la détache du verre.*

Cet accident arrive lorsqu'on a laissé trop de cire sur le verre.

4° *La couche ne se détache que par places.*

La gélatine était trop chaude. Il ne faut pas l'employer à une température supérieure à 38° centigrades.

5° *La surface se ternit après avoir été détachée du verre.*

On n'a pas laissé sécher assez longtemps la gélatine.

6° *L'image Eberneum est granulée et rayée.*

Le premier accident se produit lorsqu'on n'a pas laissé reposer assez longtemps les particules les plus lourdes de l'oxyde de zinc lors de la préparation du mélange gélatineux; le second, lorsqu'on a laissé reposer trop longtemps ce mélange.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 10 NOVEMBRE 1865.

Présidence de M. Pasteur.

M. J. Kolb, à Amiens, est nommé membre non résidant.

Le secrétaire donne lecture d'une lettre de S. Exc. M. le ministre de l'instruction publique, accompagnant une ampliation d'un arrêté, en date du 8 septembre, portant approbation du règlement intérieur de la Société chimique.

M. Lauth, au nom de M. Perret, présente de très-beaux cristaux de citrate de magnésie, dont il indique la préparation et la composition.

M. Friedel, tant en son nom qu'en celui de M. Crafts, expose les expériences qui les ont conduits à la découverte d'un alcool nouveau, dans lequel une partie du carbone est remplacée par du silicium.

M. Maumené annonce qu'il a trouvé dans les Pyrénées des schistes contenant un sulfure double de fer et de sodium, qui lui ont fourni une nouvelle explication de l'origine des eaux minérales sulfureuses.

M. Oppenheim rend compte de quelques faits relatifs à l'histoire de l'allylène.

M. Bouis signale la formation d'un sulfure double d'antimoine et de potassium, très-bien cristallisé, obtenu par la voie sèche. La nature de ce composé donne la clef de la constitution du kermès.

M. A. Keller adresse de Saverne une note au sujet de la communication de MM. Moutier et Dietzenbach, *Sur quelques propriétés nouvelles du soufre.*

Pièces imprimées de la correspondance :

1° M. Hachette, éditeur, adresse un exemplaire des *Répertoires de Chimie pure et appliquée* et du *Bulletin de la Société chimique de Paris* depuis son origine ;

2° *Recherches sur les combinaisons du niobium*, par M. Marignac (premier mémoire) ;

3° *Recherches sur la composition des molybdates alcalins*, par M. Marc Delafontaine, *avec les déterminations cristallographiques*, par M. Marignac ;

4° *Sur la combinaison du soufre avec l'iode*, par M. Fausto Sestini, à Milan (Italie) ;

5° *Passage des matières minérales du sol dans les végétaux*, par le même ;

6° *Sur la production de l'hydrogène sulfuré dans les vins provenant de vendanges plâtrées*, par le même ;

7° *Sur la préparation du permanganate de potasse, la recherche des chlorates et l'essai des chlorates de potasse*, par le même ;

8° *De l'état naissant dans le domaine médical*, par M. Jean Bernard ;

9° *L'Encouragement*, Journal de chimie pure et appliquée, organe de l'Association des conférences chimiques à Naples (Italie), sous la direction de M. le professeur de Luca (8 fascicules) ;

10° *Journal des Sciences naturelles et économiques*, publié par le conseil de perfectionnement de l'Institut technique de Palerme (Italie), (2 fascicules) ;

11° *Sur les composés mercuriaux employés en médecine*, par M. Ernest Baudrimont : thèse pour le concours d'agrégation à l'École de pharmacie ;

12° *Revue de géologie pour* 1862 *et* 1863, par MM. Delesse et Laugel ;

13° *Annuaire des engrais* (1865), par M. Rohart.

SÉANCE DU 24 NOVEMBRE 1865.

Présidence de M. Berthelot.

MM. Bertèche et Perret sont nommés membres résidants.

M. Murray, à Buénos-Ayres (république argentine), est nommé membre non résidant.

M. Schützenberger présente, en son nom et au nom de M. Lippmann, des observations sur l'action de l'acétate de chlore sur l'éthylène.

M. Maumené expose les recherches qu'il a entreprises, en commun avec M. Rogelet, sur la nature du suint.

M. Bouis communique, de la part de M. Gal, une étude de quelques combinaisons nouvelles formées par l'acide cyanhydrique, et de la part de M. Lorin, une note sur un nouveau mode de réduction dans les liqueurs neutres par l'action du zinc sur les sels ammoniacaux. Il présente ensuite deux brochures intitulées :

Recherches sur le thallium, par M. Nicklès;

Recherches relatives à la préparation industrielle de l'acide formique et des éthers formiques, par M. Lorin.

M. Friedel donne connaissance d'une note de M. Bauer sur la transformation de l'amylène en polymères.

M. Friedel rend compte de deux mémoires de M. Boutlerow, l'un sur plusieurs alcools tertiaires, l'autre sur les éthers méthyliques chlorés. Il décrit ensuite, au nom de M. Popoff, deux acétones isomériques.

M. Maumené indique un nouveau mode de préparation de l'acide bichloracétique.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Lettre de M. Joulin à MM. les Membres du Comité de Rédaction du *Bulletin de la Société chimique*.

J'ai l'honneur de vous informer que je me trouve obligé d'ajourner la publication de la fin du Mémoire sur les potasses et les soudes de Stassfurt. Cette dernière partie qui a pour titre : *Importance de la découverte du gisement salin de Stassfurt pour le commerce, l'industrie et l'agriculture*, exige de nombreux documents que je n'ai pu réunir complétement jusqu'ici.

J'espère toutefois être en mesure de compléter ce travail dans le mois de janvier prochain.

Agréez, etc.

Signé : L. Joulin,
Commissaire des Poudres et Salpêtres.

La Ripault, 7 décembre 1865.

Réclamation de priorité de la découverte des acides sélénithioniques, par M. S. CLOËZ.

La constitution chimique de l'acide hyposulfureux SO^2,S peut être assimilée à celle de l'acide sulfurique SO^2,O en admettant que 1 équivalent de soufre remplace 1 équivalent d'oxygène. Les modes semblables de production et de décomposition de ces acides viennent à l'appui de cette manière de voir.

Une communication, faite par moi en 1861 à la Société chimique, a eu pour objet essentiel de faire mieux ressortir cette analogie en fai-

sant connaître un nouveau genre de sels contenant un métal, du soufre, du sélénium et de l'oxygène, et ayant une composition tout à fait semblable à celle des hyposulfites, à cela près que l'équivalent de soufre, qui occupe dans ces derniers sels la place de 1 équivalent d'oxygène des sulfates, s'y trouve remplacé par 1 équivalent de sélénium.

Si l'on traite un hyposulfite, celui de soude, par exemple, par l'acide chlorhydrique, il y a décomposition; la moitié du soufre se dépose à l'état de soufre libre. De même, en traitant par l'acide chlorhydrique le genre de sels que j'ai fait connaître le premier, il se produit également de l'acide sulfureux et il se sépare immédiatement du sélénium très-divisé; la réaction est donc toute semblable.

Dans ma communication j'avais établi la composition d'un sel de potasse obtenu en chauffant du sélénium divisé avec une solution concentrée de sulfite neutre de potasse.

Le *Bulletin de la Société chimique* (nouv. sér., t. III, p. 347, novembre 1885) contient l'analyse d'un long mémoire de M. Rathke, où le même sel se trouve décrit comme nouveau; je crois devoir réclamer, à ce sujet, en reproduisant ci-après l'extrait imprimé du procès-verbal de la séance de la Société chimique du 13 décembre 1861, p. 112 :

« *M. Cloëz expose ensuite les expériences relatives à la production d'un composé*

$$\left.\begin{matrix} S \\ Se \end{matrix}\right\} O^2KO$$

obtenu par la réaction du sélénium sur le sulfite de potasse en opérant à 150° sous pression, composé qu'on pourrait appeler sélénhyposulfite. »

Cette indication me paraît assez précise pour m'assurer la priorité de la découverte des sels complexes obtenus par l'action des sulfites alcalins sur le sélénium. M. Rathke a pu ignorer les résultats de mes expériences; il est de mon devoir de les lui signaler dans le recueil même où son travail se trouve analysé.

Sur la transformation de l'amylène en polymères. Réponse à M. Berthelot, par M. A. BAUER (1).

Dans le numéro d'octobre 1865 de ce journal (p. 265), M. Berthelot répond à ma réclamation de priorité concernant la transformation de l'amylène en polymères. Sans attacher beaucoup d'importance à la

(1) Voir ce *Bulletin*, octobre 1865, p. 265 et 266.

découverte en question, je suis néanmoins obligé de rectifier en quelques points la réponse de M. Berthelot.

J'ai publié, au mois de juin 1861, dans les *Sitzungsberichte* de l'Académie de Vienne (Autriche), des expériences qui ont prouvé que l'amylène est changé en polymères par l'action du chlorure de zinc et par celle de l'acide sulfurique. M. Berthelot, de son côté, a inséré en 1863, dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, un mémoire dans lequel, lui aussi, rend compte d'expériences qui prouvent cette transformation de l'amylène.

Ma réclamation est attaquée par M. Berthelot, seulement à l'égard de la réaction de l'acide sulfurique, réaction qu'il dit avoir connue en 1855 et mentionnée dans son ouvrage : *Chimie organique fondée sur la synthèse* (1860).

Quant à l'action du chlorure de zinc sur l'amylène, M. Berthelot n'en parle pas dans sa réponse et reconnaît, par conséquent, mes droits de priorité. Quant à l'action de l'acide sulfurique, je ne puis que regretter que l'auteur des *Faits pour servir à l'histoire des corps polymères* (Paris, 1863) n'ait point dit dans ce mémoire que ses expériences datent de 1855, et plus encore qu'il n'ait même pas cité le passage de son ouvrage qu'il indique aujourd'hui, pour prouver que le fait indiqué dans ledit mémoire, a déjà été publié par lui-même en 1860 (1).

Sur l'atomicité, par M. C. DELAVAUD

Professeur de chimie organique à l'École de médecine navale de Toulon.

Pourquoi les radicaux à équivalents impairs, tels que

$$(\mathrm{CH^3})', (\mathrm{C^2H^7})', (\mathrm{C^3H^5})''',$$

n'existent-ils pas à l'état de liberté, c'est-à-dire constituant une molécule correspondant à 2 volumes de vapeur comme presque toutes les autres, mais seulement à 1/2 molécule ou 1 volume, tandis que cela peut avoir lieu pour les radicaux à équivalents pairs tels que $\mathrm{C^2H^4}$? C'est là un fait général en chimie organique et en chimie générale; il ne comporte que deux exceptions relatives aux composés AzO et $\mathrm{AzO^2}$ qui, bien que d'atomicité impaire, représentent 2 volumes de vapeur.

(1) Nous saisissons cette occasion pour rectifier une erreur échappée aux correcteurs dans la première ligne du Mémoire de M. Bauer (numéro de sept. 1865, p. 265). *Au lieu de* tribromure de diamylène $\mathrm{C^{10}H^{20}Br^3}$, *il faut lire* dibromure de diamylène $\mathrm{C^{10}H^{20}Br^2}$. (*Rédact.*)

Voyons d'abord en quoi consiste l'anomalie que présentent ces deux composés. L'azote étant un élément tri- ou pentatomique, AzO et AzO^2 ne peuvent avoir qu'une atomicité impaire égale à 1, 3 ou 5. C'est ce qui a lieu pour les radicaux de l'acide azoteux et de l'acide azotique. Pour écarter l'exception qu'ils offrent de radicaux impairs isolables, il n'y a que deux suppositions à faire : ou bien, dans les composés libres AzO et AzO^2, l'azote a une atomicité paire, et alors l'atomicité des éléments est variable; ou bien il faut doubler leur molécule, et, dans ce cas la densité de vapeur n'est plus un *critérium* pour l'établissement des formules moléculaires.

Dans la première supposition, la base de la détermination des molécules est leur volume, que l'on admet égal pour toutes à l'état de gaz ou de vapeur (en y comprenant, bien entendu, les espaces qui les séparent). Alors, comme le fait remarquer M. Wurtz (1), Az est diatomique dans le bioxyde d'azote Az″O″, qui peut constituer ainsi une combinaison saturée ou un radical lui-même diatomique. C'est ce dernier rôle que lui avait attribué M. Weltzien (2), ainsi qu'à l'acide hypoazotique, en les considérant comme les isomères des radicaux de l'acide azoteux et de l'acide azotique. Parmi les preuves que cite ce chimiste à l'appui de sa manière de voir se trouve en premier lieu un composé qu'il formule ainsi :

$$2\left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\AzO^{\prime\prime}\end{matrix}\right\}O^2+\left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2+\text{aq.}\quad(3)$$

Cependant, d'après leur définition même, les molécules chimiques, ces portions les plus réduites des corps qui évoluent dans les réactions (4), doivent être rigoureusement établies d'après les faits chimiques, et la densité de vapeur n'est qu'une donnée physique pouvant servir de contrôle dans cette détermination comme dans celle des poids atomiques (5).

Les molécules ou groupes chimiques libres ne coïncident donc pas nécessairement avec les molécules physiques (6). Les vraies molécules

(1) A. Wurtz, *Leçons de philosophie chimique*, p. 152 (1863).

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., t. LX, p. 377 (1860).

(3) On a traduit en équivalents nouveaux ou en atomes les anciens équivalents employés dans le mémoire cité.

(4) Wurtz, *Leçons de philosophie chimique*, p. 89.

(5) Wurtz, *loc. cit.*, p. 46.

(6) Kekulé, Atomicité, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LX, p. 174 (1865).

chimiques, exprimées en volume à l'état de vapeur, peuvent correspondre soit à un volume, comme l'acide arsénieux $As^2\Theta^3$, l'arsenic As^2, le phosphore Ph^2, soit à 2 volumes, ce qui a presque constamment lieu, ou à 4 volumes comme le chlorhydrate d'ammoniaque et d'autres corps complexes. Si, pour faire rentrer dans le second cas, qui est général, les molécules qui n'occupent qu'un seul volume, il est aisé de les doubler, il faut, quant à celles qui correspondent à 4 volumes, les supposer dissociées par la vaporisation : la généralité de la loi d'Ampère n'en est pas affectée, pourvu qu'on admette un certain partage (égal ou inégal) de la molécule chimique en 2 molécules physiques qui peuvent être liées entre elles par des affinités sur lesquelles le calorique l'emporte (1).

Il est donc permis de doubler les formules du bioxyde d'azote et de l'acide hypoazotique, de manière qu'elles représentent 4 volumes et qu'elles deviennent égales à $Az^2\Theta^2$ et $Az^2\Theta^4$. Leurs réactions sont même assez complexes pour justifier l'adoption d'une molécule quatre fois plus grande. Ainsi donc il s'en faut que les composés oxygénés de l'azote $Az\Theta$ et $Az\Theta^2$ représentent les groupes les plus réduits qui réagissent et constituent des radicaux impairs isolables. Que l'on examine ces réactions, et l'on y verra en général entrer ou sortir au minimum $2\,Az\Theta$ ou $2\,Az\Theta^2$. Le composé de M. Weltzien, que j'ai déjà cité, doit être écrit :

$$\left.\begin{matrix} S\Theta^{2\prime\prime} \\ S\Theta^{2\prime\prime} \\ Az^2\Theta^{2(\mathrm{IV})} \end{matrix}\right\}\Theta^4 + \left.\begin{matrix} S\Theta^{2\prime\prime} \\ H^2 \end{matrix}\right\}\Theta^2 + \text{aq.}$$

Le radical $Az^2\Theta^{2(\mathrm{IV})}$ est lui-même ainsi décomposé :

$$[(Az^{\mathrm{V}}\,Az^{\mathrm{V}})^{\mathrm{VIII}}\,\Theta^2]^{\mathrm{IV}},$$

ou, dans l'hypothèse de la triatomicité de l'azote [mais conformément aux vues de M. Naquet (2), nous ne l'admettons pas],

$$\left[\begin{matrix} Az''' \\ Az''' \end{matrix}(OO)''\right]^{\mathrm{IV}}.$$

Il est remarquable que dans la famille de l'azote le calorique agisse de deux façons contraires sur certains de leurs composés. Tandis qu'il ne peut séparer les unes des autres les molécules chimiques de l'acide arsénieux, il scinde celles du bioxyde d'azote et de l'acide hypoazo-

(1) Wurtz, *Leçons de philosophie chimique*, p. 80.

(2) Naquet, Atomicité de l'oxygène, etc., *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LVIII, p. 383 (1864).

tique. C'est là une analogie par opposition. Je n'insiste pas sur ce fait, qui dépend de la polyatomicité de ces éléments, et qui montre le peu de valeur de la distinction des combinaisons atomiques et moléculaires ou la difficulté de l'établir.

Faisons remarquer aussi, incidemment, que ces deux composés oxygénés de l'azote doivent être ajoutés à la liste de ceux dont les densités de vapeur sont anomales.

Après avoir ainsi fait disparaître l'exception qu'offrent ces composés, sans toucher au principe de l'invariabilité de l'atomicité, on peut résoudre le problème posé en premier lieu à l'aide d'une hypothèse assez plausible.

Les atomes des corps simples se distinguent par leur pouvoir de combinaison, et cette puissance variable ou atomicité est représentée par une, deux, trois unités et plus encore. Or, pourquoi considérer cette atomicité comme une propriété abstraite des atomes, et, alors qu'on peut l'attribuer à des atomes constitutifs d'un ordre inférieur, pourquoi s'arrêter dans la voie concrète où l'on est entré? Si la théorie atomique de Dalton donne un corps aux équivalents, la théorie de l'atomicité, qui la complète, doit être calquée sur elle. Ces sous-atomes ou atomicités expliquent les propriétés des atomes, comme ceux-ci ont expliqué les équivalents. La variabilité de ces derniers dépend de l'union de 2 ou plusieurs atomes qui se saturent en partie; de même la variabilité de l'atomicité d'un atome chimique ou d'un radical est due à l'union, deux à deux, de ses atomes constituants ou unités d'affinité.

Distinguons deux sortes d'équilibres pour les corps, se rattachant aux deux forces admises pour expliquer l'union de leurs particules, savoir, la cohésion et l'affinité. En vertu de la première, qui est de la même nature que la gravitation, chaque particule d'un système réagit sur toutes les autres. La seconde force est essentiellement antagoniste et présente surtout de l'analogie, parmi les phénomènes physiques, avec l'électricité et le magnétisme. Que toutes deux dépendent d'une seule cause plus générale, cela est fort probable, mais nous n'avons pas besoin de remonter si haut pour notre objet. Toujours est-il que l'équilibre d'affinité, le seul que l'on ait à considérer en chimie, est purement dualistique. La dénomination de *système unitaire* n'est pas, par conséquent, logique au point de vue de cette science. Seulement aujourd'hui, par suite des progrès qu'elle a faits, l'analyse des phénomènes a reculé jusqu'aux parties constituantes des atomes chimiques eux-mêmes l'antagonisme attribué autrefois aux groupes les plus complexes d'un composé, tels que les acides et les bases dans les sels. Il

est évident, d'ailleurs, qu'en raison de la nature binaire de cet équilibre, le système pourra être dédoublé de diverses façons, de telle sorte que les deux portions aient une force égale et puissent être considérées comme préexistantes dans la molécule.

En nous renseignant sur la nature des divers couples de particules atomiques et sur les différences que l'on peut supposer à cet égard pour l'isomérie proprement dite, la chimie pénètre assez avant dans la constitution des corps; mais il est clair qu'elle ne suffit pas et qu'elle doit être complétée par les autres sciences moléculaires : la physique et la cristallographie.

Du moment qu'il y a équilibre, il ne saurait y avoir d'affinité libre. C'est pour cela que la formation habituelle des sels, par exemple, à l'aide des acides et des bases hydratés, n'est autre chose qu'un double échange. Ce doit être en vertu du même principe que les molécules libres d'atomicité impaire n'existent pas. Isolées, elles se doublent aussitôt en se reliant par leurs affinités vacantes inversement polarisées.

Dans ses leçons de philosophie chimique, M. Wurtz distingue l'atomicité *actuelle* et l'atomicité *virtuelle*. Celle-ci est la capacité de combinaison absolue; c'est la seule, selon nous, si l'on concrète les unités d'affinité en les rattachant à des atomes d'ordre inférieur, à laquelle on doive réserver le nom d'*atomicité*. La première n'étant que l'*équivalence des atomes*, ce serait faire revivre, en la transportant simplement ces particules des corps, la notion positive mais abstraite des équivalents qui n'explique rien, de telle sorte que la difficulté n'est que reculée. Notre opinion se trouve sur ce point en désaccord avec celle de M. Wurtz, et nous le regrettons en présence d'une aussi grande autorité (1).

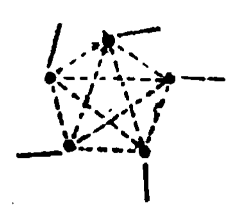
Dire que le carbone est diatomique dans l'oxyde de carbone parce qu'il n'est combiné qu'à 1 atome d'oxygène, c'est exprimer le fait lui-même. Ce carbone passe à l'état tétratomique dans l'acide carbonique : ses affinités, qui sommeillaient en quelque sorte, se sont réveillées et se trouvent entièrement satisfaites; ce sont là des images fort claires, mais insuffisantes pour l'esprit. Il est remarquable que la variation de l'atomicité d'un même radical a lieu de deux en deux unités, de manière qu'il ne change pas de parité. Les radicaux pairs restent pairs. Je citerai, outre le carbone, en tant que di- et tétratomi-

(1) Wurtz, *Leçons de philosophie chimique*, p. 153, et Atomicité des éléments *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. I, p. 247, Octobre 1864.

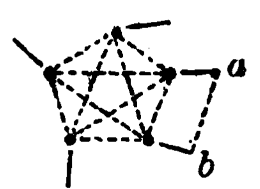
que, le soufre, le sélénium, le plomb, l'étain, etc. Les radicaux impairs restent impairs; l'iode, l'allyle C^3H^5 sont monoatomiques et triatomiques; le phosphore, l'azote sont tri- et pentatomiques. J'ai déjà cherché à faire disparaître l'exception formée par ce dernier élément dans le bioxyde d'azote et l'acide hypoazotique.

Pourquoi donc les affinités ne se réveillent-elles que deux à la fois? Ce ne peut être que parce que les particules atomiques auxquelles ces forces sont dues sont combinées deux à deux. En présence de corps qui peuvent s'y unir, ces combinaisons de particules identiques se défont; mais en réalité, il n'y a jamais d'affinités vacantes dans une molécule, autrement on ne concevrait pas la non-existence à l'état de liberté des molécules d'atomicité impaire.

Les figures suivantes éclairent ces propositions; les traits plus fins se rapportent à la cohésion, les autres représentent les liens dus à l'affinité. Soit 1 atome d'azote pentatomique, on peut se le représenter comme un système de 5 atomes constituants maintenus en équilibre par la force centrifuge et la cohésion.

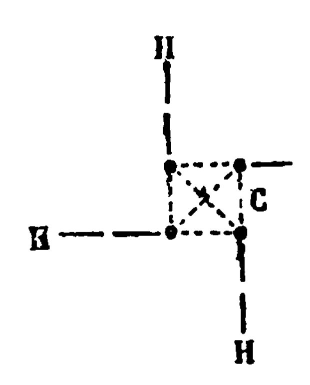


L'atome triatomique sera,



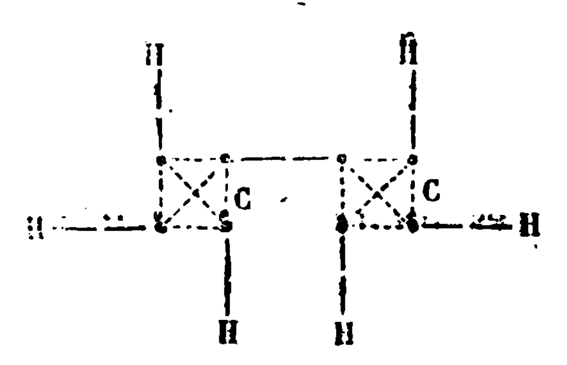
où l'on voit deux affinités *a* et *b* se neutraliser.

CH^3 pourra être figuré de la manière suivante :

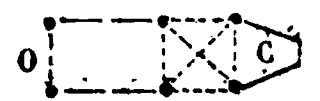


De semblables atomes ne sont point isolables; ils se doublent, ceux

de l'azote en se saturant par leurs cinq affinités, ou par trois, ou par une seule; ceux du méthyle deviennent :



Les radicaux pairs, composés ou simples, peuvent, au contraire, être libres. Par exemple, CO'' sera figuré ainsi :



Le mercure sera :

Hg''

M. Wurtz dit (1) qu'il semble qu'en se vaporisant ce métal devienne monoatomique et que sa vapeur soit formée de 2 atomes

$$[Hg'Hg'] = 200.$$

C'est là, à mon avis, une vue très-juste et qui se rattache intimement à l'hypothèse que je développe ici.

Cependant, d'après M. Kekulé (2), on ne comprend guère que deux affinités appartenant au même atome puissent se combiner entre elles. Il eut suffi, ce me semble, à l'auteur de la théorie de l'atomicité d'attribuer les unités d'affinité à des particules constitutives des atomes chimiques pour concevoir aisément la possibilité de la combinaison qu'il met en doute.

Lorsqu'il y a addition et que l'édifice moléculaire grandit, selon l'expression de M. Wurtz, les combinaisons des affinités des 2 atomes en contact se défont et de nouveaux liens se contractent : c'est encore un double échange, comme dans le cas du chlore et de l'hydrogène. Soit $CO + O = CO^2$, on aurait :

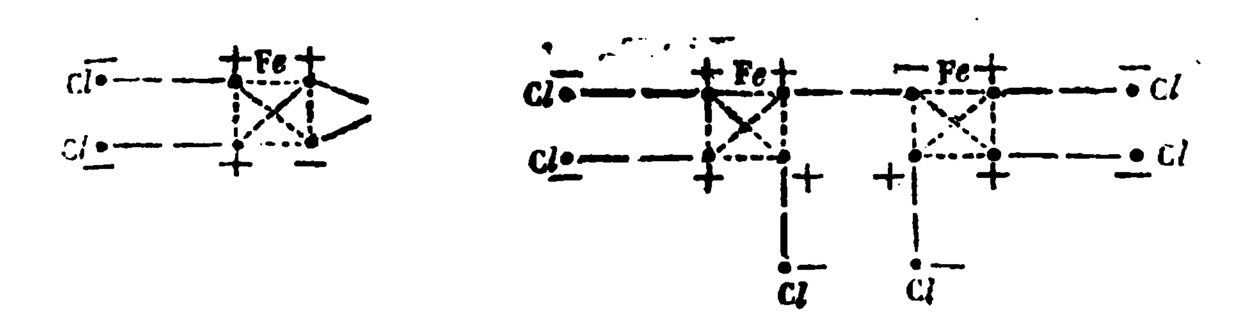
(1) Wurtz, *Leçons de philosophie chimique*, p. 72.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, février 1865, p. 100, note 1.

quel pait ato cl d

... le compte de C ... étant positif vis-à-vis de O. Ce n'est autre chose que la polarité des éléments imaginée par M. Brodie (1), qu'on transporte aux plus petites portions de la matière que la chimie nous permette d'admettre.

Il peut se faire que ces mêmes combinaisons résistent à la plupart des réactifs, comme s'il s'agissait d'une aimantation difficile. Ainsi le soufre, par exemple, est tétratomique (Naquet), mais 2 de ses 4 particules atomiques restent toujours combinées chimiquement entre elles, sauf dans le tétrachlorure. Le fer doit être considéré comme tétratomique, selon M. Friedel, bien qu'il ne manifeste jamais directement cette capacité de saturation. Ses deux affinités combinées ne sont désunies que par l'action simultanée du réactif et d'un second atome de fer; autrement sur quatre couples de particules de fer, l'un d'eux reste toujours inattaqué. On connaît, par exemple, $FeCl^2$, Fe^2Cl^6, mais non $FeCl^4$.



Si l'on cherchait à établir une analogie entre l'affinité chimique et les phénomènes physiques à manifestations polaires, le magnétisme en particulier, il faudrait comparer chaque atome constituant (avec son atmosphère éthérée) à un aimant, et chaque couple à un système de deux aimants inverses, ce qui est conforme à la théorie d'Ampère adoptée et modifiée par M. Wiedemann (2). La nouvelle théorie proposée par M. Wertheim (3), d'après laquelle l'état neutre des substances magnétiques serait dû, comme pour la lumière naturelle, à ce que le fluide de l'atmosphère enveloppante de chaque atome exécute des vibrations discordantes et confuses, ne conviendrait pas à notre hypothèse où un atome isolé ne peut être libre parce qu'il est déjà polarisé.

En résumé : 1° les unités d'affinité des atomes chimiques peuvent

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., t. LX, p. 231 (1860).

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., t. LVI, p. 378 (1859).

(3) *Ibid.*, t. L, p. 424 (1857).

être rattachées à des particules distinctes; 2° celles-ci sont reliées entre elles par la cohésion dans les atomes polyatomiques; 3° leurs affinités sont saturées non-seulement par celles des corps différents ou des autres atomes de même nature, mais encore elles se saturent entre elles dans l'intérieur de l'atome chimique; 4° cette hypothèse seule permet d'expliquer cette coïncidence de l'existence à l'état de liberté des radicaux pairs et de la non-existence des radicaux impairs; 5° le bioxyde d'azote et l'acide hypoazotique formeraient une exception de radicaux impairs isolables, si l'on ne devait leur accorder une molécule chimique complexe, que partage le calorique qui les maintient à l'état de gaz ou de vapeur.

Remarque. — Après cette dernière supposition; il reste encore une différence entre ces composés de l'azote et les combinaisons complexes à densités de vapeur anomales. C'est que celles-ci sont dissociées par la chaleur en 2 molécules contenant un nombre pair d'atomicités, par exemple :

$$AzH^3 = 8, \quad ClH = 2,$$

susceptibles, par conséquent, d'être isolées, de telle sorte que la dissociation est probablement ici une décomposition instable; au contraire, les molécules $Az\Theta$ et $Az\Theta^2$ renferment un nombre impair d'atomicités et doivent être considérées comme simplement disjointes. Quoi qu'il en soit, de cette exception unique pouvant disparaître par une autre interprétation, la notion de l'atomicité me paraît devoir dominer aujourd'hui toute autre théorie (1) et toute considération physique, sauf à la regarder comme invariable ou variable par la saturation mutuelle des affinités.

Mode de réduction dans les liqueurs neutres, par M. LORIN.

On sait que M. Wurtz, se proposant de transformer l'aldéhyde en alcool ordinaire, a obtenu des résultats satisfaisants, en ayant recours à l'hydrogène produit au moyen de l'amalgame de sodium, avec la précaution de saturer la liqueur d'aldéhyde par des additions répétées d'acide chlorhydrique, de manière à maintenir la solution toujours acide. Le même procédé de réduction, fondé sur l'emploi de l'amalgame de sodium, a également réussi entre les mains de M. Friedel, pour transformer l'aldéhyde benzylique ou l'acétone en alcool benzylique ou propylique. MM. Bouis et Carlet ont encore réussi à obtenir

(1) Wurtz, *Leçons de philosophie chimique*, p. 221.

l'alcool œnanthylique, en partant de son aldéhyde, par l'action de l'hydrogène dégagé avec le zinc et l'acide acétique. J'ai transformé l'aldéhyde et l'acétone en alcools correspondants, au moyen de l'hydrogène produit par le zinc et l'ammoniaque aqueuse; cette méthode de réduction avait servi, antérieurement, à M. Berthelot pour passer de l'acétylène à l'éthylène et pour compléter ainsi le cercle des métamorphoses relatives à la synthèse de l'alcool ordinaire en partant des éléments. Je n'ai obtenu que 1/15 environ des quantités d'alcool que j'aurais dû obtenir si la transformation avait été complète. Cet insuccès relatif m'a fait penser à rechercher une méthode de réduction dans les liqueurs neutres, afin de pouvoir résoudre le problème des réductions d'une manière générale.

La solution de ce problème est une application de la propriété suivante :

Un sel ammoniacal, à base simple ou composée, donne, en général, en présence du zinc et de l'eau, un dégagement d'hydrogène qui se produit souvent à la température ordinaire, mieux vers 40° et au-dessus.

Cette propriété a été vérifiée sur une cinquantaine de sels d'ammoniaque ordinaire, de nature et de composition variables, et sur un nombre plus petit de sels de méthylamine, d'éthylamine, d'aniline et de naphtylamine. L'analogie des sels de ces bases avec les sels ammoniacaux porte à conclure à la généralité de la proposition.

La quantité d'hydrogène produite paraît être fonction de l'équivalent de l'acide du sel. Pour exemple, 1 équivalent de sulfate d'ammoniaque, 63 grammes, a fourni au moins 1 équivalent d'hydrogène, plus de 12 litres.

Parmi les métaux usuels, le fer est le seul qui se rapproche du zinc par son action, quoique moins intense, sur les sels ammoniacaux.

Le concours du zinc et du fer, de l'ammoniaque et d'un sel ammoniacal, constitue les conditions meilleures pour accélérer la production d'hydrogène. La rapidité du dégagement est presque comparable à celle qui a lieu avec l'acide sulfurique dilué : on peut alors obtenir 1 litre de gaz en quelques minutes, et, pour peu que l'on élève la température, la réaction devient tumultueuse.

Ce nouveau caractère des sels ammoniacaux n'est pas absolu. Une exception, qui s'étend probablement aux sels analogues, se présente avec l'azotate d'ammoniaque; en solution aqueuse assez étendue, ce sel donne du protoxyde d'azote à une température voisine de 50°.

J'ai transformé l'acétone en alcool propylique au moyen du zinc et

du fer réagissant sur une solution aqueuse de sulfate d'ammoniaque, pendant le mois de février et à la température ordinaire du laboratoire.

Ces expériences ont été faites à l'École de pharmacie, au laboratoire particulier de M. Berthelot.

Étude de quelques nouvelles combinaisons formées par l'acide cyanhydrique, par M. M. GAL, ancien élève de l'École polytechnique.

Dans un mémoire relatif à l'étude des radicaux sulfurés, inséré dans le *Bulletin de la Soc. chimique* (nouv. sér., t. IV, p. 49 et 51), M. Cahours a annoncé que j'avais obtenu des produits parfaitement définis provenant de l'union des hydracides avec l'acide cyanhydrique ; je viens aujourd'hui confirmer ces indications et les compléter (1).

Combinaison de l'acide bromhydrique avec l'acide cyanhydrique. — Lorsqu'on dirige un courant de gaz bromhydrique, bien desséché et bien exempt de brome, dans de l'acide cyanhydrique maintenu liquide au moyen d'un mélange réfrigérant, la plus grande partie du gaz est absorbée, la liqueur ne tarde pas à devenir opaline, et, en prolongeant l'opération pendant un temps suffisant, on finit par obtenir une masse solide très-légère. Cette substance, placée dans le vide au-dessus de la potasse caustique, abandonne celui des deux acides qui a été employé en excès et se présente alors sous l'aspect de petits grains blancs jaunâtres, ayant pour l'eau une grande affinité. Son analyse a fourni les résultats suivants :

0,536 de matière, brûlés au moyen de l'oxyde de cuivre, ont produit 0,217 d'acide carbonique et 0,097 d'eau.

0,421 de substance, traités par une dissolution bouillante de potasse, puis par l'azotate d'argent, ont donné 0,735 de bromure d'argent.

	Calculé.		Exigé par la formule C^2AzH,HBr.
C	11,0	C	11,1
H	2,0	H	1,8
Br	74,3	Br	74,1

On voit donc que la substance qui prend naissance dans les conditions précédentes, est une combinaison d'équivalents égaux des acides bromhydrique et cyanhydrique.

Ce composé est presque insoluble dans l'éther et dans le chloroforme. Si l'on en met au fond d'un tube et qu'on y verse la quantité d'eau

(1) Voir aussi sur le même sujet la note de M. Gautier dans ce volume, p. 88.

nécessaire pour l'imbiber, il est facile d'observer un dégagement de chaleur assez grand; la liqueur devenue acide précipite alors par l'azotate d'argent, ce qui prouve que la combinaison s'est détruite en acide bromhydrique et en acide cyanhydrique; seulement, au bout de quelque temps; on ne retrouve plus ce dernier produit, car en présence de l'eau et des acides, il ne tarde pas à se transformer en formiate d'ammoniaque.

L'action de la potasse sur le bromhydrate d'acide cyanhydrique est bien plus énergique que celle de l'eau; il se dégage de l'ammoniaque et il se forme immédiatement du formiate et du bromure alcalins. C'est en me fondant sur cette propriété que j'ai dosé le brome contenu dans cette substance.

Combinaison des acides iodhydrique et cyanhydrique. — Le gaz iodhydrique bien sec et bien exempt d'iode se comporte comme l'acide bromhydrique, et s'unit avec plus de facilité encore à l'acide cyanhydrique. Le produit qu'on obtient ainsi est blanc et cristallisé en petits mamelons. On le purifie de la même manière que le bromhydrate d'acide cyanhydrique.

Sa composition présente la plus grande analogie avec celle de cette dernière substance, ainsi que le prouve l'analyse suivante :

0,756 de matière ont produit 0,224 d'acide carbonique et 0,102 d'eau.

	Calculé.		Exigé par la formule. C^2AzH,HI.
C	8,0	C	8,1
H	1,5	H	1,3

L'eau et la potasse déterminent dans cette substance la même décomposition que dans le bromhydrate d'acide cyanhydrique. Il se forme de l'acide iodhydrique ou de l'iodure de potassium et du formiate d'ammoniaque ainsi que le montre la formule suivante :

$$C^2AzH,HI + 4HO = AzH^3HO,C^2HO^3 + HI.$$

J'ai encore essayé l'action du gaz chlorhydrique sec sur l'acide cyanhydrique. Ce gaz étant à peine absorbé au bout d'un certain temps il n'est plus rien resté dans le tube où j'opérais et qui, cependant, était maintenu à la température de 10°.

Dans les expériences qui précèdent, le moyen qui m'a paru le plus simple pour obtenir les gaz bromhydrique et iodhydrique exempts de brome et d'iode, consiste à leur faire traverser un flacon ou une éprouvette contenant de la pierre ponce imbibée d'eau tenant en suspension du phosphore rouge.

Comme on le voit, les composés que je viens d'étudier peuvent être rapportés au type AzX^5; l'acide cyanhydrique, appartenant à une série de corps dont la formule générale est AzX^3, il était bien évident que 2 molécules nouvelles pourraient venir se souder à cette substance pour saturer complétement l'azote qui entre dans la combinaison. C'est ainsi que l'on pouvait prévoir l'existence des corps

$$\left.\begin{matrix} C^2 \\ H \\ H \\ Br \end{matrix}\right\} Az \quad \text{et} \quad \left.\begin{matrix} C^2 \\ H \\ H \\ I \end{matrix}\right\} Az$$

que je viens de décrire.

On conçoit que ce ne sont pas les seuls produits que l'on puisse obtenir; il est bien évident que leur nombre est beaucoup plus étendu et que, si la stabilité de ces substances était suffisante, on pourrait, au moyen de l'acide cyanhydrique, enrichir la science de toute une série de corps dont la formule générale soit

$$\left.\begin{matrix} C^2 \\ H \\ B \\ C \end{matrix}\right\} Az$$

formule dans laquelle les lettres B, C désignent soit des corps simples, soit des groupements moléculaires quelconques.

J'ai cherché à obtenir quelques nouvelles substances appartenant à cette série. C'est ainsi que j'ai essayé de combiner l'acide cyanhydrique aux iodures et aux bromures d'éthyle et de méthyle.

Dans ces recherches, mes espérances ont été déçues, j'ai pensé alors à remplacer les iodures ou bromures des radicaux alcooliques par les composés correspondants des radicaux acides; mes expériences, dirigées dans cette voie, ont été couronnées de succès. C'est ainsi qu'en mélangeant équivalents égaux d'acide cyanhydrique bien sec et de bromure d'acétyle, j'ai obtenu un corps solide légèrement jaunâtre et se décomposant déjà à la température de 100°.

J'étudie les propriétés de cette substance, et je cherche en même temps à former d'autres combinaisons de l'acide cyanhydrique avec de nouveaux bromures de radicaux acides.

Ces recherches, exécutées dans le laboratoire de M. Cahours à l'Ecole polytechnique, confirment pleinement les idées émises par ce savant, relativement à la saturation, dans son grand travail sur les radicaux organo-métalliques.

Faits pour servir à l'histoire de l'allylène, par M. OPPENHEIM.

L'allylène dont je me suis servi pour ces expériences, qui font suite aux recherches publiées dans le *Bulletin* de janvier 1864, p. 97, t. II, nouv. sér., a été préparé en décomposant par l'éthylate de soude le bromure de propylène, produit secondaire de la préparation de l'iodure d'allyle (1). Cette méthode permet d'opérer à la température du bain-marie, tandis que la décomposition du propylène chloré, proposée comme source moins coûteuse d'allylène par M. Friedel (2), a lieu seulement à des températures plus élevées.

L'objet que je me suis proposé dans ces recherches, était d'étudier l'action des sels oxygénés sur les combinaisons de l'allylène avec l'iode, le brome et l'acide bromhydrique.

Dans ce but, l'*iodure d'allylène* $C^3H^4I^2$ (3) a été préparé en quantités suffisantes pour étudier ses propriétés physiques mieux qu'on n'avait pu le faire jusqu'à présent.

Préparé en exposant à la lumière pendant près de deux mois des ballons scellés remplis d'allylène et d'un excès d'iode dissous dans l'iodure de potassium, ce corps, lavé à la potasse étendue, constitue une huile peu colorée qui distille entre 196 et 200°. Son point d'ébullition est de 198°, sa densité de 2,62 à 0°.

Aux analyses de ce corps déjà publiées, j'ajouterai la suivante :

0gr,773 ont donné 0gr,327 CO^2 et 0gr,115 H^2O correspondant à 11,54 p. $^0/_0$ de carbone et 1,68 p. $^0/_0$ d'hydrogène au lieu de 12,28 p. $^0/_0$ de carbone et 1,37 p. $^0/_0$ d'hydrogène calculés.

La lumière colore ce corps en brun. Les sels d'argent, soit l'acétate, soit l'oxalate, l'attaquent très-difficilement. Mêlé avec ces sels et avec de l'éther ou de l'acide acétique cristallisable et chauffé à des températures convenables, l'iodure d'allylène est presque entièrement carbonisé, et le résidu contient quelques gouttes d'un liquide iodé, qui n'est probablement que de la substance non attaquée.

Une solution alcoolique d'acétate de potasse attaque l'iodure d'allylène en mettant en liberté de l'allylène et de l'acide acétique qui, avec l'alcool, forme de l'acétate d'éthyle. Pour qu'il puisse se former de l'acide acétique, il faut de l'hydrogène. Une partie d'allylène doit

(1) Ce bromure m'a été fourni à l'état de pureté, par MM. Henner et Cie, fabricants à Wyll canton de Saint-Gall (Suisse).

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. II, p. 97.

(3) C = 12; O = 16; H = 1.

donc être réduite en $C^3H^2I^2$ ou C^3HI, etc. Mais on n'a pas, jusqu'à présent, constaté la présence de pareils corps.

Le bibromure d'allylène se comporte vis-à-vis des sels d'argent comme l'iodure.

Le tétrabromure, enfin, réagit d'une manière très-nette sur l'acétate de potasse alcoolique.

Cette réaction peut être exprimée par l'équation suivante :

$$C^3H^4Br^4 + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O = C^3H^3Br^3 + KBr$$

$$+ \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O.$$

On voit que dans cette réaction le tétrabromure d'allylène se comporte, non comme le bromure d'un hydrocarbure, mais bien comme le bromhydrate d'un hydrocarbure bromé, savoir le bromhydrate de propylène tribromé $C^3H^3Br^3,HBr$. Le brome des bromures d'allylène est aussi fortement lié au carbone que l'hydrogène, c'est-à-dire que le brome est entré dans le radical. C'est pour cette raison que les bromures et l'iodure d'allylène se comportent comme des produits de substitution qui n'échangent pas leur brome pour le reste HO ou les oxydes de radicaux acides.

Le *propylène tribromé* $C^3H^3Br^3$, produit de la réaction que je viens de décrire, est un liquide incolore très-stable qui bout de 183 à 185°. Il se distingue par cette propriété d'un corps isomère que M. Liebermann (1) a dernièrement découvert en traitant l'allylénure d'argent

$$C^3H^3Ag$$

par le brome. D'après sa formation, ce corps peut être considéré comme du bibromure d'allylène monobromé

$$C^3H^3Br,Br^2.$$

Il se détruit complétement par l'ébullition.

Le propylène tribromé soumis à l'analyse a fourni les résultats suivants :

I.	0gr,523 =	0gr,262 CO^2	et	0gr,059 H^2O.
II.	0gr,736 =	0gr,366 CO^2	et	0gr,083 H^2O.
III.	0gr,460 =	0gr,218 CO^2	et	0gr,048 H^2O.
IV.	0gr,466 =	0gr,926 AgBr.		

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXV, p. 266. Septembre 1865.

		Trouvé			
		I.	II.	III.	IV.
		Portion bouillant de	—	—	—
	Calculé.	184-187°.	183-188°.	184-189°.	
C^3	12,90	13,66	13,56	12,09	»
H^3	1,08	1,24	1,24	1,09	»
Br^3	86,02	»	»	»	84,37

La substance, comme on le voit par ces nombres, n'a pas été obtenue parfaitement pure. Mais le doute sur sa composition disparait devant l'expérience suivante.

Mélé avec du brome et exposé à la lumière, le propylène tribromé s'est transformé lentement en une substance solide, peu soluble dans l'alcool, très-soluble dans l'éther et dans le sulfure de carbone, qui a donné à l'analyse les nombres suivants :

I. $0^{gr},765 = 0^{gr},243$ CO^2 et $0^{gr},060$ H^2O.
II. $0^{gr},594 = 1^{gr},282$ AgBr.

qui correspondent à la formule

$$C^3H^3Br^3,Br^2.$$

	Calculé.	Trouvé.
C^3	8,20	8,60
H^3	0,68	0,87
Br^5	91,11	91,56

Le *bibromure de propylène tribromé* cristallise de sa solution éthérée en beaux prismes modifiés et ressemblant souvent à des octaèdres. Je dois à l'obligeance de M. Friedel les déterminations cristallographiques suivantes. Ce sont des prismes orthorhombiques dont les angles sont égaux à

$$M : M = 122°,04'$$
$$a^1 : M = 115°,24'$$
$$a^1 : h^1 = 119°,16'$$

Ils sont transparents, incolores, doués d'un grand éclat, et ils atteignent une longueur de 3 millimètres.

Pour combiner l'allylène à l'acide iodhydrique, on a introduit une solution concentrée de cet acide dans des ballons remplis d'allylène. La combinaison se fait avec dégagement de chaleur. Il se forme du *biiodhydrate d'allylène*

$$C^3H^4,I^2H^2,$$

huile lourde douée d'une odeur caractéristique et qui se détruit par l'ébullition, en déposant beaucoup d'iode. Sa densité à 0° a été trouvée = 2,15 un peu plus faible que celle donnée par M. Semenoff (1).

(1) *Comptes rendus*, t. LXI, p. 16.

L'analyse du corps lavé à la potasse et non distillé a donné les résultats suivants :

	Théorie.	Expérience.
C^3	12,16	12,72
H^6	2,02	2,00
I^2	85,82	86,34

I. $0^{gr},503 = 0^{gr},234$ CO^2 et $0^{gr},092$ H^2O.
II. $0^{gr},257 = 0^{gr},412$ AgI.

L'action de l'acétate de potasse produit un corps résineux qui se soustrait à toute recherche.

La potasse alcoolique réduit le biiodhydrate en *monoiodhydrate d'allylène*

$$C^3H^4IH,$$

liquide incolore bouillant sans se décomposer entre 93 et 103°.

Il se forme en même une petite quantité d'une autre substance, de manière que la distillation commence à 83°.

M. Semenoff indique 82° pour le point d'ébullition du monoiodhydrate d'allylène, et d'après les observations de M. Wurtz, les iodhydrates et les hydrates ont généralement des points d'ébullition inférieurs à ceux des iodures et des alcools correspondants. Si on compare les analyses suivantes, on trouvera cependant que les portions du liquide qui distillent au-dessous de 95° contiennent plus de carbone que n'en exige la formule C^3H^5I, et d'autant plus qu'elles distillent à des températures plus basses.

		Trouvé		
		I.	II.	III.
	Calculé.	93-103°.	86-89°.	83-87°.
C^3	21,42	21,43	22,63	26,3
H^5	2,97	3,51	3,63	2,5
I	75,61	76,14	»	»

I. $0^{gr},427 = 0^{gr},336$ CO^2 et $0^{gr},122$ H^2O.
$0^{gr},369 = 0^{gr},529$ AgI.
II. $0^{gr},475 = 0^{gr},394$ CO^2 et $0^{gr},146$ H^2O.
III. $0^{gr},386 = 0^{gr},336$ CO^2 et $0^{gr},087$ H^2O.

Ces résultats conduisent donc à accepter pour le monoiodhydrate d'allylène un point d'ébullition très-voisin de celui de son isomère, l'iodure d'allyle, dont il diffère par son odeur et par son action vis-à-vis du brome. On n'a pas réussi à le transformer en un tribromure solide.

L'action qu'exerce le chlore sur l'allylène et sur le trichlorure d'allyle forme le sujet de recherches sur lesquelles je reviendrai dans une autre communication.

Note sur l'action de l'acétate de chlore sur l'éthylène,
par MM. SCHÜTZENBERGER et LIPPMANN.

On sait, par les recherches de M. Carius, que l'éthylène se combine directement, à chaud, à l'acide hypochloreux pour donner du glycol monochlorhydrique, d'après l'équation :

$$C^2H^4 + \left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^4\\H\end{matrix}\right\}O \quad (1).$$
$$Cl$$

D'après les expériences de l'un de nous, la combinaison directe de l'acide acétique anhydre et de l'anhydride hypochloreux, peut être représentée par

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\right\}O.$$

Elle ne diffère donc de l'acide hypochloreux que par la substitution de l'acétyle à l'hydrogène. Si cette manière de voir est fondée, l'acétate de chlore doit s'unir directement à l'éthylène et donner le glycol acétochlorhydrique ou un isomère, d'après l'équation :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\right\}O + C^2H^4 = \left.\begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O$$
$$Cl$$

L'expérience a pleinement confirmé nos prévisions.

L'acide hypochloreux anhydre, préparé par l'action du chlore sec sur l'oxyde de mercure, est dirigé dans 100 ou 50 grammes d'acide acétique anhydre refroidi. On charge le liquide jusqu'à ce qu'il ait absorbé 20 à 30 p. $^0/_0$ de composé chloré. Il est alors saturé au quart. Cette proportion est suffisante, si l'on veut éviter les explosions.

Nous avons fait passer dans ce mélange d'acétate de chlore et d'anhydride acétique un courant lent d'éthylène sec, en ayant soin de refroidir avec de l'eau glacée. Le gaz est intégralement absorbé, et la masse s'échaufferait beaucoup si l'on ne maintenait pas le vase où se fait la réaction dans de l'eau glacée. Lorsque l'éthylène cesse de se dissoudre, on peut s'assurer que toute trace d'acétate de chlore a disparu. Ainsi, quelques gouttes dissoutes dans l'eau ne produisent plus aucun effet sur une solution faible d'indigo.

Pour isoler le produit de la réaction, il suffit d'ajouter une quantité suffisante d'eau et d'agiter. L'excès d'anhydride acétique se saponifie,

(1) C = 12; O = 16; H = 1.

et l'on voit se réunir au fond du mélange un liquide incolore plus dense que l'eau. Ce liquide, lavé plusieurs fois pour enlever les dernières traces d'acide acétique et séché sur du chlorure de calcium, a été soumis à la distillation. L'ébullition commence à 148°, et les deux tiers du produit passent à cette température ; le thermomètre s'élève alors rapidement pour atteindre 190°, point auquel distille une certaine proportion d'un second liquide incolore, tandis qu'il reste encore un troisième corps à point d'ébullition plus élevé.

Le liquide bouillant à 148° représente, par ses caractères physiques et chimiques, le glycol acétochlorhydrique

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^4 \end{matrix}\right\} O \atop Cl$$

Il se saponifie très-facilement par la potasse ou la chaux, en fournissant un produit très-volatil à odeur caractéristique, qui doit être l'oxyde d'éthylène. Chauffé avec de l'eau, il donne de l'acide chlorhydrique et de l'acide acétique.

Soumis à l'analyse, il a donné les résultats suivants :

I.	Matière	0,2905	Acide carbonique	0,4175	Eau	0,158
II.	Matière	0,376	Acide carbonique	0,5432	Eau	0,203
III.	Matière	0,234	Chlorure d'argent	0,270		

		Théorie.	I.	II.	III.
C^4	48	39,18	39,19	39,40	»
H^7	7	5,7	5,95	5,90	»
Cl	35,5	28,9	»	»	28,5
O^2	32	»	»	»	»
	122,5				

Ces résultats ne laissent aucun doute sur la nature de ce produit obtenu primitivement par l'action simultanée de l'acide acétique et de l'acide chlorhydrique sur le glycol.

Cette méthode pourrait même fournir un moyen commode de préparer le glycol, si la préparation de l'acide hypochloreux était plus facile. Quant au produit bouillant vers 190°, nous en avions trop peu pour l'étudier à fond. Il a donné à l'analyse les nombres suivants :

I.	Matière	0,325	Acide carbonique	0,400	Eau	0,1335
II.	Matière	0,4315	Chlorure d'argent	0,614	Argent du filtre	0,033

correspondant à :

Carbone	33,5
Hydrogène	4,58
Chlore	37,60

Ce corps renferme donc moins de carbone et plus de chlore que le premier.

Nous avons constaté que d'autres hydrogènes carbonés, et notamment l'acétylène, la benzine, la naphtaline, s'unissent à l'acétate de chlore pour donner des dérivés nouveaux dont nous nous réservons l'étude.

L'acétate d'iode

$$\left.\begin{matrix}3\,C^2H^3O \\ I'''\end{matrix}\right\}O^3$$

réagit également sur certains hydrogènes carbonés.

Mémoire sur l'utilisation et la dénaturation des résidus de la fabrication du chlorure de chaux et de la soude artificielle;
par M. Emile KOPP.

— Suite et fin. —

Appareil à dégagement d'hydrogène sulfuré, simplifié et perfectionné. — Il consiste en une grande chambre en plomb à soudure autogène, dont les feuilles sont maintenues et garanties contre la pression intérieure par un bâti en charpente revêtu intérieurement de planches, contre lesquelles s'appuient les feuilles de plomb.

Cette chambre aura convenablement la forme d'un prisme droit à base carrée, dont la base présente une surface de 9 mètres carrés et dont la hauteur est de 3 mètres et demi à 4 mètres. Elle pourra donc contenir environ 30,000 litres de liqueur dichlorée. L'expérience de plusieurs mois a démontré que cette liqueur n'attaquait point le plomb. Tout près du fond se trouve une ouverture circulaire ou carrée, d'environ 20 cent. de diamètre, fermée au moyen d'un disque garni de caoutchouc vulcanisé, pour pouvoir vider la chambre complétement. Une autre ouverture circulaire placée à 30 cent. environ du fond, plus petite que la précédente (de 10 cent. de diamètre par exemple) et munie d'un robinet, sert à l'écoulement des liqueurs, sans entraîner les matières solides qui peuvent se trouver au fond.

Le couvercle en plomb, qui formera la partie supérieure, est également hermétiquement soudé au reste de la chambre, et est consolidé par des attaches fixées sur des traverses se reliant au bâti latéral. Ce couvercle est percé des ouvertures suivantes :

1° Un grand trou d'homme de 1 mètre de diamètre. Le trou est fermé par un disque en tôle légère, bien vernie ou plombée, dont les bords sont rabattus de manière à entrer dans une rainure circulaire de 30 cent. au moins de hauteur, qu'on remplit d'eau de chaux ou de

chlorure de calcium un peu alcalin. Il y a ainsi fermeture hydraulique parfaite.

Le couvercle du trou d'homme fait fonction de soupape de sûreté; dans le cas où un mélange explosif prendrait feu dans la chambre, il serait facilement projeté en l'air et livrerait passage aux gaz. Nous citerons plus loin les expériences qui démontrent que, d'après les dispositions de l'appareil et d'après la manière dont on le fait fonctionner, ces explosions sont presque impossibles et ne peuvent, d'ailleurs, jamais présenter une grande intensité.

A côté du trou d'homme se trouvent :

2° L'ouverture (à fermeture hydraulique) par laquelle le liquide coule dans le réservoir;

3° Le tuyau de dégagement de l'hydrogène sulfuré;

4° Le tube par lequel on peut faire arriver un jet de vapeur dans l'intérieur de l'appareil.

5° L'appareil d'alimentation de la chambre avec de la charrée de soude. Cet appareil est en tôle forte, et suffisamment grand pour renfermer toute la charrée nécessaire pour saturer complétement l'acide hydrochlorique libre de 30,000 litres de liqueur déjà déchlorée.

C'est une caisse à parois verticales, rétrécie vers le haut, de manière à pouvoir être fermée facilement par un couvercle à fermeture hydraulique. Vers la partie inférieure, deux des parois se rapprochent également vers le point où se trouve l'ouverture par laquelle le réservoir communique avec l'intérieur de la chambre. Toutes les parties doivent être bien boulonnées et soudées de manière à ne point présenter de fuites, et à ne pas permettre au gaz hydrogène sulfuré de se dégager dans l'athmosphère.

Au-dessus de l'ouverture est disposée une espèce de vis d'Archimède, dont l'axe passe par deux boîtes à étoupes bien étanches. Une transmission permet de faire mouvoir mécaniquement cette vis. Par son mouvement de rotation, la vis entraîne constamment la charrée vers l'ouverture et la fait tomber dans l'intérieur de l'appareil, en contact avec la liqueur déchlorée acide.

Rien n'empêche d'adapter à l'ouverture un tube en plomb, légèrement recourbé à angle droit et plongeant de quelques décimètres dans le liquide. La courbure doit être assez courte pour permettre à la charrée de tomber immédiatement au fond de la chambre.

On fait fonctionner l'appareil de la manière suivante :

Nous supposons que tout soit vide. La pompe qui puise la liqueur déchlorée dans la citerne la déverse dans la chambre en plomb, jusqu'à

ce que celle-ci soit remplie aux 7/8. La hauteur du liquide est indiquée par un tube indicateur en verre, placé comme à une chaudière à vapeur.

D'un autre côté on remplit de charrée de soude l'appareil d'alimentation.

On ferme le trou d'homme, l'ouverture d'accès du liquide et l'ouverture de l'appareil d'alimentation; on ouvre le robinet du tuyau de dégagement de l'hydrogène sulfuré et on lance un jet de vapeur oblique dans la chambre de manière à en porter la température à 30° centigr. environ, et à y déterminer un mouvement de rotation. On met en mouvement la vis d'Archimède, et la charrée de soude tombe lentement, graduellement et régulièrement dans la liqueur. Quelques coups de marteau frappés de temps à autre contre les parois en tôle de l'appareil d'alimentation empêchent des creux et des voûtes dans la charrée de soude humide, qui, du reste, doit avoir été broyée de manière à ne pas présenter de gros morceaux.

L'hydrogène sulfuré se dégage régulièrement mélangé d'une certaine proportion d'acide carbonique, provenant de la décomposition simultanée du sulfure de calcium et du carbonate de chaux existant dans la charrée.

Le rapport des deux gaz dans ces circonstances est approximativement de 2 volumes de H^2S sur 1 volume de CO^2. L'expérience directe a démontré qu'il se dégage sur 27 volumes d'hydrogène sulfuré environ 12 volumes d'acide carbonique, le sulfure de calcium étant plus facilement attaqué que le carbonate de chaux.

Purification du gaz hydrogène sulfuré. — Il est, du reste, très-facile, et sous certains rapports même avantageux, de se débarrasser de l'acide carbonique. On n'a pour cela qu'à faire traverser au mélange des deux gaz de la charrée de soude encore humide et un peu chaude. L'acide carbonique, sous l'influence de l'humidité ou de la vapeur d'eau, décompose le sulfure de calcium, avec dégagement d'hydrogène sulfuré et formation de carbonate de chaux.

$$Ca^2S + H^2O + CO^2 = CO^2,Ca^2O + H^2S.$$

Pour réaliser cette réaction, on fait usage d'une caisse ou d'un cylindre en tôle, muni d'un double fond percé de petites ouvertures. Sous le double fond on fait arriver le mélange des gaz H^2S et CO^2. Sur le double fond on verse de la charrée de soude bien drainée, mais encore saturée d'humidité, de manière à en remplir presque complétement la capacité de la caisse ou du cylindre. On y ajuste alors bien

hermétiquement le couvercle, qui est percé d'une ouverture à laquelle est adapté le tuyau de dégagement du gaz. Le tout est placé dans une double enveloppe non conductrice, dans laquelle on peut faire arriver de la vapeur d'eau, pour chauffer extérieurement la caisse ou le cylindre renfermant la charrée.

En opérant en grand, c'est-à-dire sur une masse de charrée de quelques mètres cubes et en y faisant passer un courant un peu abondant du mélange des gaz CO^2 et H^2S, la réaction développe une chaleur assez considérable pour qu'il ne soit presque pas nécessaire, surtout en été, de chauffer la charrée par l'application d'une chaleur extérieure ; cette disposition non-seulement procure un gaz hydrogène sulfuré plus pur, mais aussi plus abondant, avec la même quantité d'acide chlorhydrique libre renfermée dans les résidus de la fabrication du chlore. En effet, chaque volume du gaz carbonique absorbé dégage un volume égal d'hydrogène sulfuré, et, si tout l'acide carbonique était utilisé pour la décomposition du sulfure de calcium et si une certaine quantité ne s'échappait à travers la charrée sans opérer de réaction, la quantité d'hydrogène sulfuré utilisable serait augmentée de près de moitié, puisque le gaz dégagé de la charrée de soude se compose très-approximativement de 2/3 H^2S et 1/3 CO^2.

Gazomètre régulateur. — Le gaz hydrogène sulfuré peut maintenant être conduit directement aux *brûleurs*, c'est-à-dire aux appareils où il est enflammé et brûlé dans des conditions déterminées. Il est cependant très-utile et avantageux pour la marche des opérations, d'interposer entre l'appareil générateur et l'appareil à combustion de l'hydrogène sulfuré, un petit gazomètre servant tout autant de régulateur que de récipient pour ce gaz. Les dispositions de ce gazomètre sont exactement les mêmes que celles d'un gazomètre ordinaire du gaz de l'éclairage ; seulement, au lieu d'eau pure, il sera bon de faire usage d'une solution très-étendue de polysulfure de calcium ou de sodium, c'est-à-dire du liquide qui s'écoule si abondamment des buttes où se trouvent accumulées les charrées de soude. L'hydrogène sulfuré se brûlant même à la température ordinaire lorsqu'il est dissout dans l'eau, si l'on employait de l'eau pure au gazomètre, cette eau finirait par devenir légèrement acide, en même temps qu'il y aurait dépôt de soufre.

Quand on emploie la solution de sulfure alcalin, il se dépose aussi du soufre, mais la liqueur reste très-longtemps alcaline et sans action sur la tôle de fer. Ce n'est qu'à de très-longs intervalles qu'il sera nécessaire de la renouveler ou d'y rajouter des sulfures alcalins. On

peut aussi se contenter de délayer dans l'eau une petite quantité de charrée de soude réduite en poudre fine. Le gazomètre régulateur, qu'on peut placer sans inconvénient à une assez grande distance des appareils, facilite beaucoup le travail de l'ouvrier chargé de conduire l'opération de la saturation des liqueurs déchlorées par la charrée de soude. Si le gazomètre s'élève trop, il ralentit ou arrête momentanément l'introduction de la charrée dans la liqueur acide; il l'active au contraire lorsque le gazomètre baisse rapidement. Le gazomètre permet des irrégularités dans la production de l'hydrogène sulfuré, sans que l'affluence de ce gaz vers les appareils. à combustion cesse d'être tout à fait régulière et uniforme.

Il rend aussi possible d'utiliser les dernières portions d'hydrogène sulfuré qui se dégagent lentement lorsque l'opération touche à sa fin. Le courant de gaz serait alors trop faible pour alimenter directement les brûleurs; mais si l'on peut laisser le gaz se rendre encore pendant 2 à 3 heures dans le gazomètre, les liqueurs chauffées à 50° C. en retiennent si peu qu'on peut les laisser écouler à l'air libre sans le moindre inconvénient.

Combustion de l'hydrogène sulfuré. — Le meilleur moyen de tirer parti du soufre contenu dans l'hydrogène sulfuré, c'est la combustion.

Sous l'influence d'un excès d'air, H^2S se transforme nettement en H^2O et SO^2.

Au premier abord, il semblerait que l'emploi le plus avantageux de l'acide sulfureux ainsi produit, accompagné de vapeur d'eau, serait de le conduire dans les chambres en plomb, où, sous l'influence de l'acide nitrique ou de la vapeur nitreuse, SO^2 se transformerait en acide sulfurique; la condensation de SO^3 serait encore facilitée par la condensation simultanée de la vapeur d'eau, qui accompagne le gaz sulfureux provenant de la combustion totale de l'hydrogène sulfuré.

Cette application a été essayée à plusieurs reprises, et l'on a toujours été obligé d'y renoncer.

Il n'est point difficile de se rendre compte des causes de cet insuccès.

Lorsqu'on brûle du soufre pour les chambres de plomb, 1 kilogramme de soufre exige, pour sa conversion en SO^2, 1 kilogramme d'oxygène, qui représente, à la température et à la pression ordinaires, environ 703 litres d'oxygène. L'air renfermant approximativement seulement 1/5 de son volume d'oxygène, il s'ensuit que la combustion de 1 kilogramme de soufre exige au minimum 3,515 litres d'air, dont 2,812 litres d'azote. La conversion de l'acide sulfureux SO^2 en acide

sulfurique SO^3 exige encore 500 grammes d'oxygène = 352 litres oxygène, correspondant à 1,760 litres d'air, dont 1,408 litres azote.

En définitive, pour transformer 1 kilogramme de soufre en acide sulfurique, il faut donc fournir à la chambre de plomb 1,500 grammes oxygène = 1,055 litres oxygène, en y faisant entrer 5,275 litres d'air. Les 1,055 litres oxygène y sont délayés ou étendus de 4,220 litres d'azote.

Supposons que l'acide sulfurique soit préparé au moyen de pyrites, que nous admettrons chimiquement pures et parfaitement brûlées, de manière à laisser de l'oxyde ferrique Fe^2O^3 pour résidu de la calcination.

La pyrite FeS^2 renferme :

Fe	350
S^2	400
	750

Il faut donc brûler 1,875 grammes de pyrites pour avoir l'équivalent de 1 kilogramme de soufre.

FeS^2 forme par le grillage complet $FeO1^1/_2$ et S^2O^4.

Les 1,000 grammes de soufre renfermés dans les 1,875 grammes de pyrite exigent, comme précédemment, 1,055 litres d'oxygène délayés dans 4,220 litres d'azote.

Mais les 875 grammes de fer, pour passer à l'état d'oxyde ferrique, exigent de leur côté (puisque 700 grammes de fer absorbent 300 grammes oxygène pour passer à l'état de Fe^2O^3) 375 grammes d'oxygène, ou, approximativement, 264 litres d'oxygène représentent 1,320 litres d'air; les 264 litres d'oxygène sont donc délayés dans 1,056 litres d'azote.

En définitive, pour brûler 1 kilogramme de soufre de pyrites et le transformer en acide sulfurique il faut fournir à la chambre de plomb :

Pour les 1,000 grammes de soufre	1,500 grammes oxygène	
— 875 — de fer	375 — —	
Donc en tout pour 1,875 grammes de pyrites	1,875 grammes oxygène	

ou en litres	1,055 lit. délayés de	4,220 lit. azote	5,275 lit. d'air.
	264 —	1,056 —	1,320 —
Donc en tout pour	1,319 lit. oxygène	5,276 lit. azote	6,595 lit. d'air.

Voyons maintenant les conditions d'emploi de l'hydrogène sulfuré.

H^2S exige 3O pour donner SO^2 et H^2O. Il faut donc, pour oxyder

l'hydrogène, moitié autant d'oxygène qu'en exige S pour se convertir en SO^2.

Si donc nous prenons une quantité de H^2S, représentant 1 kilogramme de soufre, il faudra pour faire SO^3,H^2O :

Pour les 1,000 gr. soufre	1,055 lit. oxygène	délayés	dans	4,220 lit.	azote
— 62gr,5 hydrne	352	—	—	1,408	—
Pour les 1,062gr,5 H^2S	1,407	—	—	5,628	—

égale 5,275 lit. d'air

— 1,760

— 7,035 pour les 1,062gr,5 H^2S.

Il est évident, d'après cela, qu'à cause de la quantité d'air de plus en plus considérable qu'il faut introduire dans les chambres de plomb, à mesure qu'on passe de l'emploi du soufre à celui des pyrites et des pyrites à l'hydrogène sulfuré, les conditions de formation de l'acide sulfurique deviennent de plus en plus défavorables et difficiles.

En effet, pour convertir 1 kilogramme de soufre en acide sulfurique il faut au minimum, si le soufre est à l'état de

Soufre libre	5,275 lit. d'air	renfermant	4,220 lit.	d'azote	inutile
Pyrites	6,595	—	—	5,276	—
Hydrogène sulfuré	7,035	—	—	5,628	—

Faisons encore remarquer que dans les essais tentés on avait opéré sur de l'hydrogène sulfuré non purifié d'acide carbonique, c'est-à-dire tel qu'il était dégagé par l'action de l'acide chlorhydrique sur la charrée de soude. Cet hydrogène sulfuré renfermait environ moitié de son volume d'acide carbonique, qui, ne s'altérant pas et passant tout entier dans les chambres, venait encore augmenter considérablement le volume de gaz inertes et inutiles qui délayaient les gaz actifs et devant réagir les uns sur les autres. On comprend facilement que, dans ces conditions si défavorables, la formation de l'acide sulfurique et sa condensation sur les parois des chambres ne se soient faites que d'une manière très-imparfaite et peu avantageuse. Il est probable que la combustion d'hydrogène sulfuré pur donnerait de meilleurs résultats, tout en présentant néanmoins de sérieuses difficultés dans la pratique industrielle. Provisoirement il faut donc chercher d'autres applications aux produits de la combustion de l'hydrogène sulfuré. Lorsqu'on a l'emploi de l'acide sulfureux, par exemple, pour la fabrication d'hyposulfites de soude ou de chaux, de sulfites ou bisulfites de

soude, de chaux, d'alumine, etc., on brûlera H^2S complétement, de manière à le convertir en eau et en acide sulfureux.

Lorsqu'au contraire on produit plus d'hydrogène sulfuré H^2S qu'on ne peut employer de SO^2 qu'il fournirait, alors on a toujours la ressource de le transformer, par une combustion incomplète, en eau et soufre pur. Des expériences de laboratoire, dans lesquelles on avait fait brûler de l'hydrogène sulfuré pur par 2 $^1/_2$ fois son volume d'air, avaient démontré que, dans des conditions, presque tout le soufre se déposait à l'état de soufre jaune (au moins les 19/20), tandis qu'il se formait de l'eau à peine acidulée.

L'expérience était disposée de la manière suivante : Le gazomètre ordinaire, rempli d'air, était mis en communication par un tube en caoutchouc vulcanisé avec un gros tube en verre d'environ 1 mètre de longueur.

D'un autre côté, un grand flacon à 2 tubulures était rempli d'hydrogène sulfuré, qui pouvait se dégager par un tube en verre recourbé à angle droit et ajusté à l'une des tubulures au moyen d'un bouchon percé, que l'extrémité du tube ne faisait qu'affleurer.

L'autre extrémité du tube, légèrement effilée, était ajustée à un gros bouchon pouvant fermer exactement le tube en verre de 1 mètre de longueur. Ce gros bouchon était en outre percé d'un second trou auquel était adapté le tube droit en verre formant la continuation du tube en caoutchouc vulcanisé.

La seconde tubulure du flacon renfermant H^2S, était fermée par un bouchon traversé par un tube en verre surmonté d'un entonnoir et se prolongeant jusqu'au fond du flacon.

L'hydrogène sulfuré était déplacé par de l'eau préalablement saturée de ce gaz.

Le tout était disposé de manière que, dans le même temps où 1 litre d'eau hydrosulfurée déplaçait H^2S, 2 litres 1/2 d'eau ordinaire coulaient dans le gazomètre et en déplaçaient 2 litres 1/2 d'air. On enflammait le jet d'hydrogène sulfuré, et on l'introduisait dans le gros tube en verre, qui était immédiatement bouché à l'une de ses extrémités par le gros bouchon portant à la fois les tubes de dégagement d'air et d'hydrogène sulfuré.

De cette manière, 2 litres de H^2S étaient obligés de brûler aux dépens de 5 litres d'air renfermant 1 litre d'oxygène. La combustion était donc représentée par l'équation :

$$H^2S + O = H^2O + S$$

et en effet les choses se passaient de cette manière.

L'expérience réussit cependant mieux en employant un petit excès d'air, donnant naissance à la formation d'une légère quantité de gaz sulfureux.

L'appareil suivant, exécuté par M. Carteron, à Dieuze, réalise les différentes conditions de combustion de H^2S d'une manière à la fois simple et facile.

L'appareil à combustion ou le brûleur est en fonte et présente la forme d'un bec de gaz d'éclairage circulaire, d'où le gaz s'échappe par une série de petites ouvertures d'environ 2 millim. de diamètre. L'air servant à entretenir la combustion arrive principalement par le tuyau central, qui se prolonge au-dessous du bec et porte vers l'extrémité un papillon, permettant de fermer plus ou moins l'ouverture inférieure et de laisser pénétrer plus ou moins d'air dans le tuyau central.

Le bec de gaz H^2S est garni extérieurement d'une cheminée en tôle qui l'entoure exactement de tous côtés.

Une porte à glissière, qu'on peut ouvrir plus ou moins, permet de faire arriver de l'air également à l'extérieur de la flamme.

L'appareil ressemble, en un mot, au bec d'une lampe modérateur, surmonté de sa cheminée, mais disposé de manière à pouvoir intercepter plus ou moins le courant d'air intérieur et extérieur.

Dans le voisinage immédiat de quelques-unes des ouvertures circulaires par lesquelles se dégage H^2S, on a ménagé une dépression ou cavité dans la fonte, pour pouvoir y loger un morceau de soufre. La cheminée en tôle est percée d'une petite ouverture correspondante à cette cavité; il s'y introduit donc un léger courant d'air qui entretient la combustion du soufre enflammé préalablement. Cette disposition a pour but de rallumer H^2S, dans le cas où par accident, par un coup de vent, il viendrait à s'éteindre un instant dans le brûleur. On empêche ainsi H^2S non brûlé de s'accumuler en quantité dans les appareils condensateurs du soufre ou de l'acide sulfureux et d'y occasionner de petites explosions au moment où le jet de H^2S est de nouveau allumé par l'ouvrier.

Ces dispositions de l'appareil permettant de mélanger à H^2S, tant dans l'intérieur qu'à l'extérieur du jet, autant d'air qu'on veut, on est entièrement maître de diriger la combustion à volonté et de brûler H^2S, soit complétement de manière à la convertir en H^2O et SO^2, soit incomplétement de manière à brûler seulement H^2 et à faire condenser le soufre dans l'appareil condensateur, soit d'une manière intermédiaire, en obtenant à la fois du soufre et de l'acide sulfureux. L'examen des gaz provenant de la combustion, la présence ou l'absence

de gaz sulfureux ou même d'hydrogène sulfuré (pour le cas où l'excès d'air aurait été par trop insuffisant), indique la position qu'il faut donner soit au papillon réglant l'admission de l'air dans l'intérieur de la flamme de H^2S, soit aux portières de la cheminée en tôle réglant l'introduction de l'air à l'extérieur et autour du courant d'hydrogène sulfuré.

Nous croyons devoir examiner ici les dangers d'explosion que peut présenter le maniement de l'hydrogène sulfuré. Les dangers sont très-minimes, et on peut même affirmer qu'avec quelques précautions ils sont pour ainsi dire nuls.

Plusieurs causes contribuent à rendre un mélange d'air et d'hydrogène sulfuré infiniment moins dangereux et explosif que des mélanges d'hydrogène, d'oxyde de carbone ou d'hydrogène carboné avec l'air.

Nous avons fait à cet égard un grand nombre d'expériences, en mélangeant H^2S et l'air dans des proportions variant depuis volumes égaux de H^2S et d'air, jusqu'à 1 volume H^2S avec 8 à 10 volumes d'air, c'est-à-dire avec une quantité d'air plus que suffisante pour brûler complétement H^2S.

Ces mélanges, renfermés dans des flacons bouchés à l'émeri, ont été enflammés, soit immédiatement après leur préparation, soit 3, 6, 9, 12, 24 et 48 heures après. Les gaz étaient toujours saturés d'humidité.

Ces expériences ont démontré :

1° Que les mélanges les plus explosifs étaient ceux où H^2S était complétement brûlé ; mais, même dans ce cas, le mélange n'est point brisant, son inflammation ou explosion n'est point instantanée. Il se développe bien une force élastique à expansion assez considérable, mais elle exige un temps très-sensible pour arriver à son maximum d'intensité, ce qui permet aux gaz de se dégager sans briser le vase qui les contient, s'il y existe une ouverture suffisante pour donner issue aux gaz enflammés. Par cette raison jamais un des flacons d'expérience n'a été brisé.

Dans le cours d'expériences faites sur une grande échelle à Dieuze, et avant que les ouvriers eussent été familiarisés avec la conduite des appareils, il est arrivé plusieurs fois que le mélange gazeux des caisses de condensation du soufre s'est enflammé. Mais, chaque fois, l'explosion n'a fait que soulever les couvercles des caisses, sans même les projeter au loin. Aussi le mélange, même le plus explosif, permet-il l'emploi de soupapes de sûreté, dont le fonctionnement, lorsqu'elles sont suffisamment grandes, garantit les appareils contre tout risque de fracture ou de déchirure.

2° Un mélange de volumes égaux d'hydrogène sulfuré et d'air brûle tout à fait tranquillement, sans faire explosion. La flamme s'éteint lorsqu'on veut lui faire traverser des tubes bons conducteurs de la chaleur. Aussi l'inflammation ne pourrait-elle se propager dans les conduites de gaz H^2S en fer ou en plomb.

3° Même les mélanges les plus explosifs perdent cette propriété assez rapidement en présence de l'humidité. H^2S s'oxyde lentement, il se dépose du soufre, l'oxygène disparaît et il reste de l'azote avec plus ou moins d'oxygène, lorsque c'est l'air qui est en excès, ou bien de l'azote et de l'hydrogène sulfuré, lorsque ce dernier est en excès. Il s'ensuit que si dans un gazomètre on avait un mélange explosif de H^2S et d'air, au bout de 36 à 48 heures, le mélange aurait perdu la propriété de s'enflammer, l'oxygène et H^2S s'étant détruits mutuellement.

Dans les expériences en grand, jamais il n'y a eu d'inflammation du gaz dans les cuves génératrices, quoiqu'on ait allumé le courant de H^2S dès qu'il fut devenu inflammable. Une solution de sulfure alcalin, possédant la propriété d'absorber l'oxygène de l'air, pour se convertir en hyposulfite; il y a, dans ce fait, une cause de plus de destruction des mélanges explosifs de H^2S et d'air dans un gazomètre baignant dans une solution étendue de sulfure alcalin.

Il résulte, en définitive, de toutes ces circonstances, que sous le rapport des risques d'explosion, le gaz H^2S présente bien moins de danger que le gaz de l'éclairage, et que s'il faut s'entourer de certaines précautions, c'est plutôt à cause de l'effet délétère de H^2S sur l'organisme que par suite de sa tendance à former les mélanges explosifs.

Examinons maintenant les applications industrielles des produits de la combustion de l'hydrogène sulfuré.

1° *Combustion complète de* H^2S *et production de gaz acide sulfureux.* — L'acide sulfureux peut être utilisé partout, d'une manière avantageuse pour la préparation des sulfites, bisulfites ou hyposulfites, employés dans les arts et manufactures.

(*a*) *Préparation de sulfite et de bisulfite de soude.* — La cheminée en tôle qui entoure et surmonte le brûleur se continue en un tuyau assez large en tôle forte ou en fonte, recourbé à angle droit, qui va aboutir à une caisse à compartiments et à chicanes, munie de rayons, sur lesquels sont disposés des cristaux de carbonate de soude. La caisse, qui peut être en grès ou même en bois, est mise en communication par l'autre extrémité avec une cheminée produisant un appel.

Il est utile de pouvoir arroser avec l'eau le large tuyau en tôle pour refroidir le gaz.

L'acide sulfureux arrivant au contact des cristaux de soude, chasse l'acide carbonique; le sulfite sodique produit se dissout dans l'eau de cristallisation et s'écoule au fond de la caisse à l'état de solution de sulfite sodique à peu près neutre.

Si l'on veut préparer du bisulfite sodique, l'appareil doit être modifié de manière à ce que la solution de sulfite sodique soit exposée, à l'état divisé et sur un assez long trajet, au contact du gaz sulfureux. Celui-ci est absorbé et l'on obtient finalement une solution saturée de bisulfite de soude.

On peut aussi faire précéder la caisse à cristaux de soude d'une caisse plus petite renfermant une roue à palettes, et placée à un niveau inférieur, de manière à ce que la solution de sulfite neutre sodique y coule par pente naturelle. La solution, agitée par les palettes de la roue dans l'atmosphère de gaz sulfureux, absorbe ce dernier à saturation.

Nous n'insistons point sur les détails de cet appareil, extrêmement simple, qui est exactement le même que celui que nous avons décrit dans notre mémoire sur la fabrication économique et continue du vermillon d'antimoine. Le dessin de l'appareil a été reproduit par la plupart des journaux de technologie chimique.

Le même appareil sera employé pour préparer du bisulfite de chaux, du bisulfite d'alumine, etc., en faisant réagir l'acide sulfureux sur un lait de chaux, sur de l'alumine en gelée ou sur un mélange d'alun et de chaux délayés dans l'eau.

On peut obtenir économiquement une solution étendue de bisulfite de soude, en faisant agir l'acide sulfureux sur un mélange de sulfate de soude et de chaux à équivalents égaux, délayés dans une assez grande quantité d'eau. A mesure qu'il se dissout du bisulfite de chaux, il y a double décomposition avec le sulfate de soude, avec ormation de sulfate de chaux et de bisulfite de soude.

(*b*) *Préparation d'hyposulfite de chaux et d'hyposulfite de soude.* — L'appareil à roue à palettes servira également pour la préparation de l'hyposulfite de chaux. On introduit dans la caisse de la charrée de soude bien broyée et délayée dans 4 à 5 fois son poids d'eau. Sous l'influence du courant de gaz sulfureux, qu'il est inutile de refroidir, et que le mouvement de la roue met en un contact intime avec le liquide tenant la charrée en suspension, cette dernière s'échauffe et le sulfure de calcium qu'elle renferme se dissout en passant à l'état d'hyposulfite.

En maintenant toujours un léger exès de charrée de soude, le carbonate de chaux quelle contient est à peine attaqué par l'acide sulfureux. Le liquide, qui primitivement marquait 0°, marque graduellement 6, 9 et 12° Baumé, et même si le courant de gaz sulfureux est rapide et longtemps continué, et si en même temps le liquide s'échauffe son degré monte facilement jusqu'à 20° Baumé, la liqueur est assez chargée lorsqu'elle marque 12° Baumé; on fait écouler le tout de la caisse dans de grandes cuves de dépôt où la charrée non attaquée, le carbonate de chaux, etc., se déposent. On soutire, on siphonne le liquide clair et limpide, qui doit présenter une légère coloration jaunâtre et une faible réaction alcaline.

Cette solution, évaporée avec précaution et à une température d'autant plus basse qu'elle se concentre davantage, peut fournir des cristaux incolores et souvent très-volumineux d'hyposulfite calcique.

$$S^2O^2Ca^2O + 6\,aq.$$

L'hyposulfite calcique a une grande tendance à se décomposer, surtout à l'aide d'une élévation de température, en sulfite de chaux et en soufre libre.

$$S^2O^2Ca^2O = SO^2,Ca^2O + S.$$

de là la nécessité d'une évaporation très-ménagée.

Mais ordinairement la solution d'hyposulfite de chaux sert à préparer l'hyposulfite de soude. A cet effet, on la décompose par le sulfate de chaux. Il se précipite du sulfate de chaux, qui n'a qu'à être exprimé fortement. La petite quantité d'hyposulfite de soude qui lui reste adhérente facilite encore l'emploi de ce sulfate de chaux dans la fabrication des papiers.

La solution d'hyposulfite de soude (qui ne montre aucune disposition à se dédoubler en sulfite sodique et en soufre) est évaporée à 100°, jusqu'à ce quelle soit assez concentrée pour pouvoir cristalliser, par le refroidissement. On laisse reposer la liqueur, pour éliminer une certaine quantité de sulfate de chaux qui se sépare pendant la concentration, puis on la fait écouler dans des cristallisoirs où l'hyposulfite cristallise en gros cristaux souvent un peu jaunâtres. Après 48 heures, on fait écouler les eaux-mères, qui sont soumises à une nouvelle concentration, ou qu'on fait rentrer dans la fabrication courante. Les cristaux, brisés et exposés à l'air pendant plusieurs jours, fournissent par une seule recristallisation de l'hyposulfite de soude en magnifiques cristaux blancs, limpides, à peu près chimiquement purs.

2° *Combustion incomplète de* H^2S *et production de soufre.* — Lorsqu'on

n'a pas l'emploi de l'acide sulfureux, le meilleur moyen de tirer parti de H^2S est de le convertir en soufre. A cet effet, on diminue l'affluence d'air dans le brûleur graduellement, jusqu'à ce que les produits de la combustion ne possèdent plus qu'une faible odeur de gaz sulfureux. Le gaz brûle alors avec une flamme allongée, d'une teinte bleu-rougeâtre.

Le tuyau en tôle ou en fonte qui surmonte la cheminée ou le dôme du brûleur, doit être recourbé à peu de distance déjà du brûleur, à angle droit, et se continuer dans une position descendante jusqu'à l'appareil de condensation. Si le tuyau est refroidi par un courant d'eau ou s'il passe par un refrigérant (la chaleur de combustion peut être parfaitement utilisée pour la concentration d'hyposulfites ou autres solutions salines), le soufre commence à s'y déposer déjà en assez notable quantité.

Le tuyau aboutit à une longue caisse horizontale en bois, dont le fond est couvert d'eau, et qui contient une série de compartiments disposés en chicane, de manière à obliger le gaz y à circuler sur un long trajet. Le soufre finit par s'y déposer presque en totalité. La condensation du soufre est beaucoup favorisée par la condensation simultanée de la vapeur d'eau qui l'accompagne et qui est le produit de la combustion de l'hydrogène de H^2S. L'extrémité de la caisse opposée à celle par laquelle y entrent les gaz, communique avec la cheminée qui détermine l'appel. Si l'hydrogène sulfuré a été purifié et débarrassé d'acide carbonique, cet appel n'a pas besoin d'être bien énergique, puisque les produits de la combustion se condensent, à l'exception de l'azote de l'air.

Mais si H^2S renferme encore la moitié de sa valeur d'acide carbonique, l'appel doit être un peu plus fort.

Le soufre se dépose sur les parois de la caisse en flocons ou filaments qui adhèrent les uns aux autres et constituent des plaques minces, comme membraneuses, d'un très-beau jaune; au fond de l'eau on trouve également une grande quantité de soufre très-divisé sous forme d'une boue jaune.

L'eau acquiert peu à peu une réaction acide, due en partie à de l'acide sulfureux et en partie à une petite quantité d'acide pentathionique; ce dernier prend sans doute naissance par suite de la réaction d'hydrogène sulfuré non encore brûlé qui, au commencement ou vers la fin des opérations, peut se trouver en contact avec l'eau chargée d'acide sulfureux. Le soufre est recueilli de temps à autre et mis à sécher; on peut le laver, mais cette purification est inutile s'il est des-

tiné à être brûlé dans les fours à soufre des chambres de plomb des fabriques d'acide sulfurique.

Nous venons de passer en revue les divers modes d'utilisation des produits gazeux dégagés par la réaction des charrées de soude sur les résidus de chlore déchlorés encore acides.

Il nous reste à examiner la manière dont on peut utiliser le liquide restant dans l'appareil à dégagement d'hydrogène sulfuré ou, à défaut d'utilisation, le mode de traitement qu'il faut lui faire subir pour le dénaturer et le rendre complétement inoffensif.

Ce liquide représente une solution à peu près neutre de chlorures manganeux, ferreux et calcique.

Traitement de la solution neutre de chlorures manganeux et ferreux et de chlorure de calcium :

1° Cette solution peut, à la rigueur, être déversée dans le canal de dérivation de l'usine et être écoulée au dehors ; il est cependant utile de la faire couler préalablement dans un fossé, où on la mélange avec une quantité de gravois de chaux hydratée, c'est-à-dire, cette partie de la chaux destinée à la fabrication de chlorure de chaux qui ne s'est pas hydratée assez finement pour pouvoir être introduite dans les chambres à chlore.

Sous l'influence des gravois de chaux, une certaine quantité de chlorure de fer et de manganèse est décomposée avec précipitation d'oxydes manganeux et ferreux, mélangés d'une très-petite quantité de sulfures ferreux et manganeux, proportionnels à la faible proportion d'hydrogène sulfuré qui aurait pu rester en solution dans la liqueur. La liqueur qui s'écoule est alors, évidemment, tout à fait neutre et ne peut plus exercer aucune influence nuisible sur la végétation. D'ailleurs, par suite du contact de l'air, le chlorure ferreux s'oxyde et dépose du sel ferrique basique insoluble. Cet effet a lieu très-rapidement si les liqueurs neutres écoulées sont délayées par de l'eau calcaire aérée, et au bout d'un trajet très-court tout le fer a été précipité. Il ne reste plus alors que du chlorure manganeux et du chlorure de calcium en solution.

2° Si la solution ne peut être jetée parce que le cours d'eau dans lequel elle se déverse alimente des industries (teintureries, tanneries, lavoirs, etc.) pour lesquelles la présence de petites quantités de sels de fer ou de manganèse pourrait présenter des inconvénients, il faudrait recourir à une dénaturation ou décomposition complète.

(*a*) Une certaine quantité de solution pourrait être concentrée fortement dans des bassines en fer au-dessus de chaleurs perdues, puis

évaporée à siccité et même fondue dans un four à réverbère. Le produit renfermant un mélange de chlorures de manganèse et de calcium anhydres avec une certaine quantité d'oxyde ferrique serait employé avantageusement, comme fondant purificateur, soit dans les fours à puddler le fer ou l'acier, soit dans des hauts fourneaux, surtout dans des hauts fourneaux traitant des minerais de fer impurs et fournissant une fonte de qualité médiocre. La qualité de la fonte serait évidemment améliorée par suite de la présence d'une quantité notable d'un sel de manganèse, qui remplaçerait avantageusement le manganèse naturel des minerais de fer aciéreux.

(*b*) Cette application étant limitée ou n'ayant jusqu'ici point reçu l'extension qu'elle mérite, il ne resterait plus qu'à précipiter le manganèse et le fer de la solution de leurs chlorures. On peut y arriver par l'emploi d'une quantité considérable de chaux vive, mais ce moyen est dispendieux. Il est plus économique de faire usage de charrée de soude; mais il faut alors opérer à la température de l'ébullition.

On procède de la manière suivante. Les liqueurs saturées sont écoulées de l'appareil de dégagement d'hydrogène sulfuré dans de grandes cuves en bois, munies de tuyaux à vapeur.

D'un autre côté on délaye de la charrée de soude finement pulvérisée dans de l'eau, et on mélange le tout, en y projetant la vapeur. Dès que la température s'approche de 100°, la charrée de soude réagit sur les chlorures de manganèse et de fer; le manganèse et le fer sont précipités à l'état de sulfures, qui restent mélangés avec du carbonate de chaux, et la liqueur ne renferme bientôt plus que du chlorure de calcium et peut-être un peu de bisulfure de calcium, si l'on a employé un trop grand excès de charrée.

On laisse déposer les sulfures insolubles et l'on fait écouler la solution de chlorure de calcium, dont le sulfure s'oxyde très-rapidement à l'air et disparaît en se transformant en hyposulfite. Le liquide est alors tout à fait inoffensif.

Le dépôt de sulfures de fer et de manganèse, mélangés de carbonates de chaux et de petits excès de charrée, est extrait des cuves et entassé dans un endroit spécialement affecté à cet usage. Au bout de fort peu de temps, les sulfures s'oxydent à l'air; du soufre est mis en liberté et la masse noire devient rougeâtre; elle renferme alors des oxydes de fer et de manganèse, des sels basiques à peu près insolubles de ces métaux, du soufre libre et du carbonate de chaux. Cette masse est également inoffensive et ne peut donner lieu à aucune réclamation. Nous indiquerons plus loin un mode plus avantageux de préci-

pitation des chlorures manganeux et ferreux, qui se relie à la question de la disposition la plus rationnelle à donner aux charrées de soude excédantes, dont l'accumulation est inévitable dans tout grand établissement s'occupant de la fabrication de la soude artificielle.

Utilisation des charrées de soude sans l'intervention des résidus de chlore. — Comme nous l'avons déjà démontré, la production de charrée de soude dans une fabrique de produits chimiques est si grande, que toutes les applications déjà indiquées n'en pourront faire disparaître qu'une fraction comparativement assez faible.

En supposant même, que pour obtenir l'absorption intégrale du gaz hydrochlorique dans une tour de condensation supplémentaire au moyen d'un grand excès d'eau, on produise une quantité notable d'acide hydrochlorique liquide très-faible, de 3-4° Baumé, et que cet acide HCl faible soit entièrement consacré, non à la production d'acide carbonique et de bicarbonate de soude, mais à la décomposition de charrée de soude avec dégagement de gaz hydrogène sulfuré, bien plus des deux tiers de la charrée devront être accumulés dans le voisinage de l'usine. La charrée y forme, au bout d'un certain temps, une véritable montagne. Cette montagne artificielle, hâtons-nous de le proclamer, ne constitue ni une cause d'insalubrité, ni même une incommodité pour ce qui concerne les émanations gazéïformes.

Par un temps sec, elle ne répand absolument aucune odeur, et ce n'est que par un temps brumeux et humide qu'on y perçoit une légère odeur sulfureuse ou plutôt d'hydrogène sulfuré, mais tellement faible et se dissipant si rapidement qu'elle ne peut être sérieusement taxée de nuisance.

Mais il n'en est pas de même pour le liquide de drainage qui s'écoule constamment, en quantité plus ou moins notable, au pied de la butte ou du cavalier de charrée. La liqueur du drainage est jaune, fortement alcaline, très-riche en soufre (polysulfures de calcium et de sodium), dégage au contact de l'air, et plus encore de liquides acides, une forte odeur d'hydrogène sulfuré, et lorsqu'elle s'écoule dans une rivière y détruit le poisson.

C'est avec raison que les riverains réclament tout autant contre le drainage de la montagne de charrée que contre l'écoulement des acides et des sels acides des résidus de chlore.

Lorsqu'une masse considérable de charrée (ne renfermant plus de charrée nouvelle) est abandonnée pendant plusieurs années à elle-même, elle subit une transformation graduelle mais complète; le liquide de drainage cesse d'être jaune, sulfuré et alcalin, et se convertit

en une eau neutre, incolore, limpide, mais fortement chargée de sulfate de chaux. La charrée elle-même de gris noirâtre devient blanc jaunâtre, et se trouve finalement transformée en un mélange de carbonate et de sulfate de chaux, avec traces de sulfate, chlorure, hyposulfite sodiques, d'oxyde de fer, de silice, d'alumine, etc., et une très-minime quantité de soufre libre. Dans cet état, la charrée constitue un excellent amendement pour des terres siliceuses et alumineuses auxquelles le calcaire fait défaut.

Nous avons cherché à nous rendre compte des réactions chimiques et des transformations présentées par la charrée de soude au contact de l'air, soit en opérant sur un tas de charrée de plusieurs centaines de kilogrammes, qu'on retournait tous les deux jours et qu'on arrosait très-légèrement de temps à autre, soit en examinant à la surface et à l'intérieur une véritable montagne de charrée existant depuis une série d'années (à Dieuze), et présentent des couches de haut en bas de plus en plus anciennes et altérées; enfin, en analysant les efflorescences diverses et le liquide de drainage de cette même butte de charrée.

La charrée de soude bien lessivée (les dernières eaux ne marquaient plus que 1/4° B°) et bien égouttée (de Dieuze), telle qu'elle sort des bacs à lessiver, présente, d'après M. W. Hofmann, la composition suivante :

Eau	35,7
Oxysulfure de calcium $2Ca^2S + Ca^2O$	34,5
Sulfure de sodium (insoluble)	6,5
Carbonate de chaux	17,4
Alumine	1,9
Oxyde ou sulfure de fer	1,7
Sulfate de soude	1,7
Chlorure de sodium	0,1
Résidu insoluble dans HCl	3,5
	103,0

Nous avons fait nous-même une série d'analyses de marc de soude brute, préparé au laboratoire, en lessivant avec de l'eau distillée, de 25° C., de la soude brute de Dieuze, de divers pains, finement pulvérisée, jusqu'à ce que les eaux de lavage n'indiquassent plus que des traces de carbonate de soude et ne marquassent plus à l'aréomètre Baumé. Pendant la lixiviation, on avait soin d'exclure autant que possible l'accès de l'air. Une autre série d'analyses fut faite avec la charrée de soude industrielle de Dieuze. Dans les deux cas, le marc de soude fut simplement égoutté après le lavage et non desséché.

Le sodium fut dosé à l'état de sulfate de soude; le calcium à l'état d'oxalate et ensuite de sulfate de chaux ; la magnésie à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien; le fer à l'état d'oxyde ferrique ; le soufre à l'état de sulfate de baryte; l'acide carbonique à l'état de carbonate de baryte (en recueillant le mélange des gaz hydrogène sulfuré et acide carbonique dans de l'eau de baryte), etc.

Nous donnons, dans le tableau suivant, les deux résultats extrêmes et la moyenne des diverses analyses, sans combiner théoriquement les différents éléments.

	MARC DE SOUDE BRUTE DU LABORATOIRE.			CHARRÉE DE SOUDE INDUSTRIELLE.		
	MOYENNE	1 Échantillons	2 Échantillons	MOYENNE	1 Échantillons	2 Échantillons
Sodium	1.70	1.60	1.80	3.53	3.35	3.80
Calcium	25.60	24.70	26.00	24.80	24.00	25.80
Magnésium	0.40	0.30	0.42	0.40	0.35	0.45
Fer	1.70	1.60	2.00	1.60	1.50	1.80
Soufre	12.00	11.50	12.50	11.67	11.50	12.30
Charbon, coke	1.80	1.60	2.00	1.87	1.60	1.90
Acide carbonique	6.00	5.80	6.20	6.33	6.15	6.45
Silice combinée	3.30	3.00	3.30	2.47	3.12	3.00
Alumine combinée	0.80	0.70	0.85	0.90	0.70	0.95
Sable, briques, etc.	2.00	1.90	2.40	2.00	1.80	2.70
Eau	36.70	40.10	34.23	36.23	36.23	31.85
Oxygène, eau de combinaison et perte (chlore)	8.00	7.20	8.30	8.20	8.00	9.00
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Ce n'est que sur le marc de soude provenant du lessivage au laboratoire, qui évidemment présentait le plus de garantie d'exactitude, que nous avons calculé le rapport entre la chaux vive et le sulfure de calcium.

Cherchons maintenant à nous faire une idée de la manière dont ces substances peuvent être combinées dans le marc de soude, en prenant pour base les données analytiques de la moyenne des analyses du marc de laboratoire.

Le sodium est évidemment combiné à du soufre à l'état de sulfure de sodium Na^2S. 1,70 de sodium exigent 1,18 de soufre. Le fer est également à l'état de sulfure de fer formant probablement, avec du sulfure

de sodium, cette combinaison insoluble remarquable sur laquelle j'ai attiré l'attention dans mon mémoire sur la soude brute ferrugineuse. 1,70 de fer exigent 0,97 de soude pour former FeS. Retranchons le soufre ainsi employé 1,18 + 0,97 = 2,15 des 12,00 de soufre trouvés. Il reste 9,85 de soufre qui, combinés à du calcium pour former Ca^2O, exigent 12,312 de calcium et donnent naissance à 22,162 de sulfure de calcium.

Les 6,00 d'acide carbonique exigent 5,454 de calcium ou 7,636 de chaux pour constituer 13,636 de carbonate de chaux CO^2Ca^2O. Les 3,30 de silice exigent 1,7 de calcium ou 2,38 de chaux pour former 5,68 de silicate de chaux.

Pour la simplicité du calcul nous supposons l'alumine combinée à la magnésie.

Calcium dans le carbonate de chaux	5,454
— le silicate de chaux	1,700
— le sulfure de calcium	12,312
	19,466

Retranchons ces 19,466 de calcium de la quantité totale :

$$\begin{array}{r} 25,600 \\ -\ 19,466 \\ \hline 6,134 \end{array}$$

il reste 6,134 de calcium, qui ne peuvent se trouver dans la charrée de soude qu'à l'état de chaux vive et représentant 8,588 de CaO.

Nous pouvons maintenant constater si la chaux et le sulfure de calcium se trouvent dans le rapport $2Ca^2S + Ca^2O$, comme l'avait indiqué depuis longtemps M. Dumas, ou dans le rapport de $3Ca^2S + Ca^2O$, comme le veut M. Unger.

Le rapport $Ca^2O : 3Ca^2S :: 350 : 1350 = 7 : 27$.

Le rapport $Ca^2O : 2Ca^2S :: 350 : 900 = 7 : 18$.

Dans nos essais on a :

$$Ca^2O : Ca^2S :: 8,5888\ Ca^2O : 22,162\ Ca^2S = 7Ca^2O : x = \frac{7 \times 22,162}{8,588} = 18,1$$

Il en résulte que la charrée de soude brute renferme la chaux et le sulfate de calcium dans le rapport des formules $Ca^2O : 2Ca^2S$ et que, par conséquent, M. Dumas avait parfaitement raison en admettant qu'il existe dans ces résidus, et par conséquent aussi dans la soude brute, soit une combinaison, soit un mélange, pouvant être représenté par la formule $2Ca^2S,Ca^2O$.

Si nous calculons la moyenne des analyses du marc de soude, d'après ces considérations, nous arrivons aux résultats suivants :

Charrée de soude brute.

Sulfure de sodium, Na^2S	2,880
Sulfure de fer, FeS	2,670
Sulfure de calcium, Ca^2S	22,162
Chaux vive, Ca^2O	8,588
Carbonate de chaux, CO^2,Ca^2O	13,636
Silicate de chaux, SiO^3,Ca^2O	5,680
Aluminate de magnésie	1,466
Coke et charbon	1,800
Sable, brique	2,000
Eau retenue mécaniquement	36,700
Eau combinée et perte (chlore)	2,418
	100,000

Les autres analyses, calculées d'une manière analogue, fournissent des résultats semblables.

Il ne faut point perdre de vue que, dans la charrée de soude, une partie du soufre et du sodium peuvent se trouver également à l'état oxydé, c'est-à-dire à l'état de sulfate de soude, dont les dernières traces sont en effet très-difficiles à enlever par la lixiviation.

Dans la charrée de soude des fabriques, on peut encore rencontrer des quantités appréciables de chlorure de sodium. En fabrique, lorsque la lixiviation est faite au moyen d'eaux calcaires, renfermant soit du bicarbonate de chaux, soit du sulfate de chaux; on comprend facilement que la charrée doit renfermer souvent une proportion plus forte de carbonate de chaux, par la raison que, le bicarbonate de chaux de l'eau de lavage rencontrant de la soude caustique (que renferment toujours les lessives brutes), il doit se précipiter du carbonate de chaux, et d'un autre côté, ce même sel est le résultat de la décomposition du sulfate de chaux par le carbonate de soude.

On n'a peut-être pas assez fait ressortir jusqu'ici la quantité notable de sodium que retiennent les charrées, même bien lixiviées; cette quantité est assez considérable pour mériter l'attention sérieuse des manufacturiers et provoquer des essais dans le but de l'utiliser. Quelle que soit, du reste, la théorie qu'on adopte concernant la constitution de la charrée de soude brute, il est évident qu'on peut combiner de manières très-diverses les éléments, dosés par l'analyse, dans la charrée ou le marc de soude; mais il paraît en même temps le plus rationnel d'y admettre

Comme composés principaux : Du monosulfure de calcium Ca^2S, de la chaux vive plus ou moins hydratée Ca^2O,H^2O, et du carbonate de chaux

CO^2Ca^2O ;

Comme composés secondaires : Du sulfure de fer FeS, du sulfure de sodium NaS (ce dernier engagé dans une combinaison, peut-être avec le sulfure de fer, qui le rend très-peu soluble dans l'eau), du silicate de soude, de l'aluminate de soude, ou peut-être des silicates doubles aluminico-sodique, aluminico-calcique ou calcico-sodique ;

Comme impuretés : Des débris de coke, du sable, des fragments de briques;

Comme résultant d'un lavage complet : De petites quantités d'hydrate, carbonate, sulfates et chlorures sodiques.

Transformation de la charrée de soude par l'exposition aux influences atmosphériques. — Deux cas peuvent se présenter : ou bien la charrée exposée à l'oxygène et à l'acide carbonique d'un air froid et humide ne s'altère que lentement et sans donner lieu à un grand dégagement de chaleur; ou bien, si l'air est chaud, si un soleil pur et ardent échauffe fortement la charrée humide, celle-ci s'oxyde rapidement avec grand dégagement de chaleur, qui peut aller jusqu'à l'inflammation et faire rougir la masse en combustion. Les réactions chimiques sont différentes dans ces deux conditions; mais, évidemment, il n'y a rien d'absolu dans cette division, et une charrée qui s'échauffe fortement, mais sans s'enflammer, peut offrir simultanément les diverses réactions que nous allons successivement passer en revue.

Dans ces réactions, comme cela était facile à prévoir, l'acide carbonique de l'air joue un rôle très-simple; il se combine peu à peu avec la chaux vive hydratée préexistant dans la charrée et avec celle qui prend successivement naissance par suite de l'oxydation; il agit de la même manière sur la soude caustique et, par sa présence, facilite l'oxydation des sulfures de calcium et de sodium.

Son action est toujours lente, et si l'importance du rôle de l'acide carbonique dans l'oxydation graduelle de la charrée ne peut être méconnue ni négligée, par contre, on peut aussi dire que son influence est presque nulle lorsque cette oxydation est rapide et a lieu à une température élevée.

(*a*) *Oxydation lente de la charrée de soude.* — Le premier effet de l'action de l'oxygène se manifeste par un changement de couleur de la charrée, qui, de gris foncé et presque noirâtre, passe nécessairement au jaune clair. Ce changement de coloration est dû à l'oxydation du

sulfure de fer, qui se transforme en hydrate de peroxyde de fer et soufre libre

$$2FeS + O^3 = Fe^2O^3 + S^2$$

une petite quantité de sulfate ferreux et, par suite, de sous-sulfate ferrique peut aussi prendre naissance d'après les équations

$$SFe + O^4 = SO^3FeO$$
$$2(SO^3,FeO) + O = 2SO^3,Fe^2O^3$$

mais ces sels sont presque immédiatement décomposés par la chaux, la soude et même les sulfures en présence.

L'oxydation du sulfure de fer met en liberté le sulfure de sodium qu'il retenait en combinaison, et facilite l'oxydation de ce dernier.

L'action de l'oxygène sur le sulfure de calcium est la même que celle exercée sur le sulfure de sodium. Le calcium et le sodium s'oxydent en partie et passent à l'état de chaux et de soude caustique, qui, en absorbant l'acide carbonique de l'air, se transforment en carbonate de chaux et de soude.

Le soufre qui était combiné avec le calcium et le sodium ainsi oxydés se reporte sur la partie du sulfure de calcium ou du sulfure de sodium non encore altérée et les fait passer à l'état de bisulfures solubles.

$$2[Ca^2S] + O = S^2Ca^4 + O = \begin{cases} Ca^2O \\ Ca^2S^2 \end{cases}$$

de même :

$$2(Na^2S) + O = S^2Na^4 + O = \begin{cases} Na^2O \\ Na^2S^2 \end{cases}$$

On trouve la preuve de ces réactions en examinant la charrée de soude, mise en tas très-poreux, après une exposition de 24 heures à un air à la fois chaud et humide. Cette charrée, qui n'avait presque plus rien cédé à l'eau, laquelle s'en écoulait limpide et presque incolore, lorsqu'on la lessive de nouveau avec de l'eau un peu chaude, fournit une solution jaune qui renferme des bisulfures de sodium et de calcium. En même temps elle reprend aussi une teinte plus foncée, surtout si l'on fait bouillir. Ce phénomène s'explique facilement par la réaction des bisulfures solubles sur l'hydrate d'oxyde de fer. Il se reforme du sulfure de fer qui colore la charrée en gris noirâtre. Les mêmes réactions s'accomplissent dans les énormes résidus de charrée amassés près des fabriques. Il s'en écoule constamment un liquide jaune foncé, quantité plus ou moins considérable, de concentration variable, suivant que la saison a été plus ou moins pluvieuse, mais qui marque souvent jusqu'à 12 et même 15° Baumé. Ce liquide renferme

surtout des polysulfures de calcium et de sodium, un peu de chlorure de sodium et des hyposulfites de soude et de chaux. Pour reconnaître la présence de ces derniers, on n'a qu'à verser dans la liqueur jaune une solution bien neutre de chlorures de zinc ou de manganèse, tant qu'il se forme un précipité de sulfure de zinc ou de manganèse. Les sels ne décomposent pas les hyposulfites; aussi, après filtration pour séparer les sulfures de zinc et de manganèse et évaporation de la liqueur filtrée incolore et limpide, on obtient par l'addition d'acide chlorhydrique un abondant précipité de soufre pulvérulent jaune, avec dégagement d'acide sulfureux, phénomènes qui caractérisent la présence des hyposulfites.

Ces derniers sont évidemment le produit de l'oxydation des bisulfures de sodium et de calcium. En effet :

$$Ca^2S^2 + O^3 = S^2O^2,Ca^2O$$
$$Na^2S^2 + O^3 = S^2O^2,Na^2O$$

En été, après une pluie, lorsque le soleil dessèche de nouveau un peu rapidement les amas de charrée, on les voit se recouvrir d'une espèce d'efflorescence jaunâtre, qui pénètre même la masse de la charrée à une petite profondeur. En recueillant ces efflorescences, les épuisant par l'eau bouillante, on obtient souvent une solution tout à fait incolore ou seulement légèrement jaunâtre, pouvant marquer jusqu'à 20° Baumé, et dont l'analyse démontre qu'elle contient un mélange d'hyposulfites de soude et de chaux qu'on peut très-facilement obtenir à l'état cristallisé, en concentrant la liqueur et la laissant refroidir.

Il ne faut pas confondre les efflorescences jaunâtres et d'apparence un peu terreuse avec d'autres efflorescences blanches, légères, farineuses, qui apparaissent dans des circonstances semblables; les dernières efflorescences ne sont formées pour ainsi dire que de sulfate de soude, dont nous aurons tout à l'heure l'occasion d'indiquer l'origine et le mode de formation, si toutefois il ne préexistait en nature dans la charrée d'une soude brute mal travaillée.

L'hyposulfite de soude une fois formé est assez stable et ne s'altère plus facilement, à moins que la température de la charrée en oxydation ne s'élève considérablement.

Il n'en est pas de même de l'hyposulfite de chaux. Son existence n'est, pour ainsi dire, qu'éphémère. Au bout de fort peu de temps, à moins qu'il ne soit dissous par la pluie et maintenu en état de solution, l'efflorescence d'hyposulfite de chaux, dont la composition correspond à la formule $S^2O^2,Ca^2O + 6aq$ éprouve une décomposition spontanée et

se transforme en éléments plus simples; ce sel neutre se convertit en un mélange de soufre et de sulfite de chaux neutre, d'après l'équation suivante :

$$S^2O^2,Ca^2O + 6aq\ [SO^2,Ca^2O + 5aq] + S + aq$$

Le sulfite de chaux n'a également qu'une existence éphémère; il absorbe immédiatement l'oxygène de l'air et se convertit en sulfate de chaux hydraté

$$SO^2,Ca^2O + 5aq + O = [SO^2,Ca^2O + 2aq] + 3aq$$

La majeure partie du sulfate de chaux n'éprouve plus d'altération ultérieure. Mais une petite quantité de ce sel, se trouvant en présence du carbonate de soude (provenant du sulfure de sodium, qui, par oxydation en présence de l'acide carbonique, se dédouble en bisulfure de sodium et en carbonate de soude), donne lieu à une double décomposition, d'où résultent d'un côté du carbonate de chaux et de l'autre du sulfate de soude. Ce dernier produit constitue les efflorescences signalées plus haut.

Le soufre libre provenant de la décomposition de l'hyposulfite calcique ne se maintient pas non plus intact et libre dans la charrée en voie d'oxydation. Se trouvant en présence de bisulfures de sodium et de calcium, il est dissous par ces sulfures solubles et donne naissance aux polysulfures de sodium et de calcium également solubles. Aussi la liqueur du drainage des amas de charrée présente-t-elle très-souvent une coloration jaune, rougeâtre ou orange, assez intense, due à la présence de ces polysulfures dans la solution.

Ces polysulfures, sous l'influence prolongée de l'oxygène atmosphérique, peuvent eux-mêmes donner, de nouveau, naissance à des hyposulfites avec précipitation du soufre.

$$S^5Na^2 + O^3 = S^2O^2Na^2O + S^3;$$
$$S^5Ca^2 + O^3 = S^2O^2,Ca^2O + S^3.$$

L'hyposulfite de chaux, en se desséchant, éprouvera les transformations déjà signalées et se convertira en sulfite et, sous l'influence de l'air, finalement en sulfate de chaux et en soufre libre. Pour terminer l'énumération des nombreuses réactions auxquelles donne lieu l'oxydation de la charrée sous l'influence alternante de l'eau et de la dessiccation, nous devons encore signaler la double décomposition de l'hyposulfite de chaux par le sulfate de soude, qui produit du sulfate de chaux hydraté et de l'hyposulfite de soude. En définitive, un grand amas de charrée, abandonné pendant longtemps à l'action des influences atmosphériques, c'est-à-dire de l'eau, de l'oxygène et de

l'acide carbonique, finira par se transformer : 1° en une matière solide, d'une nuance jaune-grisâtre, constituée presque entièrement par un mélange de carbonate et de sulfate de chaux, renfermant de petites quantités de soufre libre, d'oxyde de fer hydraté, de silicates d'alumine, de chaux et de magnésie, des débris de coke et de briques, et des traces de sels solubles, tels que chlorure sodique, sulfate sodique et peut-être hyposulfite sodique. Ce dernier finit à la longue par se transformer en sulfate sodique, et peut-être la présence d'hydrate de peroxyde de fer n'est-elle pas sans quelque influence sur cette oxydation définitive. Ce résidu est tout à fait inoffensif et peut même constituer un excellent amendement pour des terres pauvres en calcaire. 2° En un liquide sulfuré, alcalin, jaune ou orange, qui s'écoule graduellement à la base de l'amas de charrée. Ce liquide renferme principalement des polysulfures de calcium et de sodium, des hyposulfites de chaux et de soude, et de petites quantités de chlorure sodique, sulfate sodique et sulfate calcique (1).

Résumons dans un tableau, et en formules, les principales réactions qui s'opèrent graduellement et successivement dans la charrée abandonnée à l'air et qui s'oxyde à une température modérée :

$$2\,(SFe) + O^3 = Fe^2O^3 + S^2;$$
$$2\,(SNa)^2 + O = S^2Na^2 + Na^2O;$$
$$Na^2O + CO^2 = CO^2Na^2O;$$
$$S^2Na^2 + O^3 = S^2O^2,Na^2O;$$
$$2\,(SCa^2) + O = S^2Ca^2 + Ca^2O;$$
$$Ca^2O + CO^2 = CO^2,Ca^2O;$$
$$S^2Ca^2 + O^3 = S^2O^2,Ca^2O;$$
$$S^2\begin{cases}Na^2\\Ca^2\end{cases} + \text{soufre libre} = \text{polysulfures de}\begin{cases}Na^2\\Ca^2\end{cases};$$
$$S^2\begin{cases}Na^2\\Ca^2\end{cases} + O^3 = S^2O^2,\begin{matrix}Na^2\\Ca^2\end{matrix}\Big\}O + S^3;$$
$$S^2O^2,Ca^2O \text{ en se desséchant} = SO^2Ca^2O + S;$$
$$SO^2,Ca^2O + O = SO^3,Ca^2O;$$
$$SO^3,Ca^2O + CO^2,Na^2O = CO^2,Ca^2O + SO^3,Na^2O;$$
$$S^2O^2,Ca^2O + SO^3,Na^2O = SO^3,Ca^2O + S^2O^2Na^2O.$$

b) *Oxydation rapide de la charrée de soude brute.* — Il arrive quelquefois que l'oxydation de la charrée, surtout pendant les chaleurs de l'été, se fait avec une telle rapidité et une telle intensité, que la température s'élève jusqu'au rouge et que la matière s'enflamme et brûle en dégageant des quantités considérables de gaz acide sulfureux. La charrée devient rouge de feu et l'oxydation complète s'accomplit dans un temps relativement très-court.

(1) Ce liquide renferme des composés particuliers très-intéressants, cristallisables, sur lesquels nous reviendrons plus tard. E. K.

Le dégagement considérable d'acide sulfureux qui se produit peut surprendre au premier instant, si l'on ne tient pas compte des réactions que nous venons de passer en revue. Mais en s'y reportant, il vient au contraire en confirmer l'exactitude; en effet, il est bien évident que le sulfure de calcium ne peut pas s'oxyder comme un tout complet pour passer à l'état de sulfate de chaux, d'après l'équation :

$$SCa^2 + O^4 = SO^3,Ca^2O.$$

Car, dans ce cas, surtout en présence de chaux libre, il ne pourrait se dégager trace de gaz sulfureux. Il faut donc nécessairement admettre que l'oxygène se porte d'abord sur le métal seul et provoque ainsi la formation, d'un côté, de chaux vive, et de l'autre, de bisulfure de calcium; on conçoit ensuite facilement que S^2Ca, porté au rouge, s'enflamme, que la moitié du soufre brûle comme s'il était libre en dégageant de l'acide sulfureux (dont une partie peut être absorbée par la chaux en présence), tandis que l'autre moitié reste combinée au calcium, s'oxyde en même temps que le métal et passe directement à l'état de sulfate de chaux.

Les composés qui peuvent contribuer à la combustion avec dégagement simultané de gaz sulfureux sont, outre les bisulfures et polysulfures de calcium et de sodium, les hyposulfites des mêmes métaux et le sulfure de fer. C'est même probablement l'oxydation très-énergique de ce dernier qui est la première cause de la grande élévation de température et qui met le feu à la masse. Nous avons, en effet, démontré, dans notre travail sur la soude ferrugineuse (déjà cité plus haut), que la combinaison du sulfure de fer et du sulfure de sodium, lorsqu'on cherche à la dessécher, prend feu spontanément avec une extrême facilité, brûle très-énergiquement en dégageant du gaz sulfureux, et laisse pour résidu un mélange d'oxyde ferrique et du sulfate de soude.

La charrée qui a pris feu ne renferme plus d'hyposulfites ni de polysulfures, mais est constituée (si la combustion a été intense et l'oxydation complète) par du sulfate de chaux, du carbonate de chaux, un peu de chaux vive, du sulfate de soude et les silicates d'alumine, de chaux, etc., déjà cités. En la lixiviant, on n'en extrait, pour ainsi dire, que du sulfate de soude et des traces de sel marin et de sulfate de chaux.

Utilisation de la charrée de soude brute exposée à l'air. — L'étude que nous venons de faire des réactions que subit la charrée par son oxydation à l'air ne présente quelque intérêt que par les applications pratiques qui en découlent.

Le résidu solide, complétement oxydé, constitue, comme nous l'avons déjà fait remarquer, un excellent amendement, qui convient avant tout aux terrains humides, marécageux et acides. Il les améliore d'une manière rapide et remarquable par suite de sa nature alcaline. Il rend également de très-bons services lorsqu'on le répand en quantité pas trop considérable sur des terrains argileux, pauvres en calcaire, ou sur des terrains sablonneux. Les petites quantités de sels alcalins que retient toujours la charrée oxydée stimulent favorablement la végétation.

On peut appliquer la même observation à la charrée incomplétement oxydée, parce qu'elle ne tarde pas à le devenir lorsqu'elle est mélangée à la terre végétale ordinaire. Dans tous les cas, les résidus complétement ou même incomplétement oxydés sont tout à fait inoffensifs, et ce qui le prouve, c'est la végétation vigoureuse qui ne tarde pas à s'y développer spontanément.

Occupons-nous actuellement du liquide de drainage jaune, alcalin, sulfuré, qui s'écoule des amas de liquide. C'est ce liquide qui a constamment soulevé le plus de plaintes et qui peut constituer un produit nuisible lorsqu'il se mélange aux cours d'eau naturels.

Comme nous l'avons déjà fait remarquer, la liqueur du drainage est une solution souvent très-concentrée de polysulfures de calcium et de sodium, d'hyposulfites de chaux et de soude, plus du sulfate de chaux (dont la solubilité paraît être augmentée par la présence des autres sels), du chlorure sodique et du chlorure de calcium.

Nous avons pu soumettre cette liqueur à des expériences suivies, puisqu'à Dieuze une véritable montagne de charrée de soude, présentant un volume de plusieurs milliers de mètres cubes, a été entourée de fossés de drainage, dans lesquels se réunit le liquide qui s'écoule à la base. Ces fossés communiquent avec un très-grand bassin faisant fonction de réservoir.

On essaya d'abord de traiter la liqueur de drainage directement par les résidus de chlore bruts, simplement déposés. On pouvait espérer que, l'acide libre réagissant à la fois sur les polysulfures et les hyposulfites, il en résulterait la production simultanée d'hydrogène sulfuré et d'acide sulfureux qui se détruiraient mutuellement au moins jusqu'à un certain point au sein de la liqueur, d'où dépôt de soufre et solution de chlorures de manganèse et de fer neutres.

Cette dernière solution, mise ensuite en contact avec une nouvelle quantité de liqueur de drainage, pouvait donner naissance à des sul-

fures de manganèse et de fer, qui se précipiteraient mélangés avec une quantité notable de soufre.

Dans les essais sur une petite échelle, ce mode de traitement semblait praticable, puisque le dégagement d'hydrogène sulfuré ne paraissait pas très-abondant. Mais lorsqu'on opéra sur 40 à 50 mètres cubes de liqueur, il n'en fut pas ainsi. L'émanation d'hydrogène sulfuré devenait si forte, qu'elle incommodait le voisinage et les ouvriers, et l'on reconnut l'impossibilité de continuer cette méthode d'utilisation de ces résidus.

L'expérience fit d'ailleurs voir que le drainage de la charrée ne serait de longtemps pas suffisant pour la neutralisation et la dénaturation de tous les résidus de chlore au moyen de la solution de polysulfures.

Les conditions ne sont plus les mêmes lorsqu'on emploie la liqueur du drainage pour opérer la décomposition des chlorures de manganèse et de fer tout à fait neutres, tels qu'ils sortent des appareils à dégagement d'hydrogène sulfuré. Dans ce cas, la double décomposition se fait sans qu'il y ait production sensible de ce gaz incommode et délétère. En effet,

$$S^5Ca^2 + Cl^2Mn^2 = SMn^2 + S^4 + 2\,ClCa,$$

on obtient un précipité formé d'un mélange de sulfures de fer et de manganèse et de soufre libre, et dans la dissolution reste du chlorure de calcium avec les hyposulfites et les autres sels neutres. Le précipité recueilli, lavé et séché (pendant le lavage et le séchage il y a oxydation partielle des sulfures de fer et de manganèse), peut être brûlé avec avantage dans les fours à pyrites pour la fabrication de l'acide sulfurique.

Cet emploi de la liqueur du drainage convient surtout dans la saison pluvieuse, où l'écoulement à la base des amas de charrée est abondant et le liquide comparativement faible.

Cette dilution est sans inconvénient, puisqu'on laisse écouler les eaux-mères et qu'on ne recueille que le précipité.

Pendant la saison sèche et chaude, lorsque la liqueur du drainage est riche et concentrée, il est préférable de l'utiliser de l'une des deux manières suivantes :

1° On la fait couler dans des bassins très-larges et peu profonds, de manière à ce qu'elle présente une grande surface à l'air. L'oxydation favorisée par la température du liquide, qui s'échauffe assez fortement sous l'influence des rayons solaires, marche assez rapidement. Les po-

lysulfures de calcium et de sodium se transforment avec précipitation de soufre, d'un peu de carbonate et de sulfate de chaux en hyposulfites. Cette oxydation peut être rendue beaucoup plus rapide en faisant couler la liqueur sur des corps poreux.

Lorsque la réaction des sulfures a presque disparu, on recueille liqueur et dépôt et on jette le tout sur des bacs à lessiver. La solution qui s'écoule renferme surtout des hyposulfites de chaux et de soude; si le manganèse constituant le dépôt contient de l'hyposulfite de chaux sec et quelquefois cristallin, on le lave à l'eau bouillante. On recueille les eaux de lavage, tant qu'elles sont concentrées, et on les ajoute à la solution qui s'est écoulée en premier lieu. Lorsqu'elles deviennent trop faibles on les jette et on continue les lavages à l'eau froide, de manière à débarrasser le soufre des sels qui l'imprégnent. On le fait ensuite sécher et on le brûle comme soufre brut.

Les solutions réunies, bien déposées et soutirées parfaitement claires, sont additionnées d'une solution concentrée de sulfate de soude; on laisse déposer le sulfate de chaux précipité et l'on fait évaporer dans de grandes chaudières la solution d'hyposulfite de soude, au point que le sel cristallise par refroidissement de la liqueur. L'hyposulfite de soude brut

$$S^2O^2,NaO + 5Aq$$

égoutté et redissous à saturation dans de l'eau bouillante, fournit par recristallisation un beau sel qui peut être livré au commerce.

2° On emploie la liqueur du drainage concentrée, au lieu de la charrée de soude délayée dans l'eau, pour absorber dans l'appareil à roue à palettes déjà cité, l'acide sulfureux engendré par la combustion complète de l'hydrogène sulfuré.

Dans une expérience faite à Dieuze par M. W. Hofmann, chaque litre de liqueur du drainage marquant 3° Baumé fournissait un précipité de 5 grammes de soufre jaune, mélangé d'une certaine quantité de sulfate de chaux. En opérant sur une liqueur de drainage de 12° Baumé, nous avons obtenu dans une expérience de laboratoire 8gr,8 de soufre par litre.

On arrête le courant d'acide sulfureux, lorsque la liqueur présente encore une légère réaction alcaline. On fait écouler le tout dans des caisses filtrantes, où l'on recueille le soufre qui est lavé et séché. La liqueur, très-riche en hyposulfite de chaux et de soude, est traitée par le sulfate de soude comme précédemment, et sert à la fabrication d'hyposulfite de soude cristallisé de commerce.

Pour rendre la charrée de soude brute tout à fait inoffensive dans le

voisinage d'une grande fabrique de produits chimiques, les dispositions suivantes, généralement faciles à exécuter et pas trop couteuses, pourraient être adoptées.

On nivelle un terrain, par exemple, de 100 mètres de longueur et autant de largeur, et on le recouvre d'une couche de terre argileuse pour rendre le sol imperméable. Tout autour du terrain, à l'exception du point par où arrivent les charrettes chargées de charrée, on établit un fossé en talus d'environ 1 mètre de profondeur sur 2 mètres de largeur. Les parois et le fond du fossé sont également garnis de terre glaise bien tassée et battue; le fossé qui reçoit le liquide du drainage est mis en communication avec un grand bassin bien étanche. Autour de ce bassin, qui doit être assez profond pour pouvoir contenir un grand volume de liqueur, on établit 2 ou 3 bassins peu profonds dans lesquels on peut faire arriver à volonté une couche de liqueur de 20 à 30 centimètres de profondeur. Ce sont les bassins d'oxydation.

C'est sur le terrain ainsi préparé qu'on conduit les charrées de soude brute.

Pour que l'air puisse toujours pénétrer même au centre de la masse de charrée, on a soin de construire avec des débris de briques (provenant de fours à sulfate ou de fours à soude usés et dont les fabriques ont toujours des quantités à leur disposition) et les crasses de houille des canaux traversant le terrain horizontalement de part en part. Ces canaux à air peuvent être distants de 1 mètre à 1 mètre 1/2. On déverse la charrée sur ces canaux, sans trop la tasser.

Lorsque la couche de charrée, qu'on nivelle constamment, a atteint une certaine hauteur, par exemple 1 mètre, on établit de nouveaux canaux à angle droit avec les premiers et ainsi de suite. Sur un pareil terrain, en tenant compte que la charrée sera déposée sous forme de pyramide tronquée et en supposant que la hauteur de l'amas arrive à 10 mètres, on pourra accumuler de 66 à 80,000 mètres cubes de résidus de marcs de soude.

Il serait très-avantageux d'amener ensuite au niveau supérieur de la charrée des tuyaux de conduite d'eau, pour pouvoir à volonté irriguer et lessiver la charrée en temps de sécheresse.

Un amas de charrée, ainsi disposé, subirait très-rapidement l'oxydation complète, qui le transformerait en un mélange de sulfate et de carbonate de chaux; mais on utiliserait non-seulement presque toute la soude que retient constamment la charrée, mais encore une bonne partie du soufre, qu'on obtiendrait soit à l'état d'hyposulfite de soude, soit à l'état de soufre libre plus ou moins impur.

Nous n'avons nullement la prétention de penser que les procédés indiqués dans ce travail puissent se traduire dans la pratique par des bénéfices un peu notables; mais si nous ne nous faisons illusion, les modes de traitement simultané des résidus de chlore et de soude brute que nous avons décrits, présentent, sur tous ceux qui ont déjà été proposés, l'avantage : 1° d'utiliser en les rendant inoffensifs à peu près la totalité de ces résidus; 2° de n'exiger, une fois la première installation rationellement faite, que peu de main-d'œuvre; 3° de fournir des produits, soit marchands, soit réutilisables dans l'établissement même, en assez forte proportion pour payer, et même au-delà, les frais de leur production.

Dans le cours de l'été 1865, par suite du temps sec et chaud, la liqueur du drainage de la butte de charrée s'était fortement concentrée. Elle était limpide, d'une belle couleur rouge orange, tout à fait semblable à celle d'une dissolution de bichromate de potasse.

Sa densité = 1,107 (14° Beaumé).

1 litre de cette solution renfermait environ 70 grammes de soufre.

En effet, 10$^{c.m.}$,3 oxydés par évaporation et calcination avec du chlorate de potasse mélangé de carbonate de soude et de sel marin ont fourni :

1°	5,110	de sulfate de baryte	correspondant	à	0,702	soufre.
2°	5,055	—	—	—	0,694	—
3°	5,150	—	—	—	0,707	—

1 litre de la même solution, précipité par du chlorure de manganèse neutre, a fourni un précipité très-abondant qui, lavé et séché, pesait 120 grammes.

Ce précipité renfermait sur 100 parties :

Manganèse	42,20
Soufre combiné au manganèse	24,47
Soufre libre	33,33
	100,00

Ce précipité contenait donc 57,80 p. % de soufre et était plus riche en soufre utilisable que les meilleures pyrites du commerce.

Le rapport entre le soufre combiné et le soufre libre démontre que la solution doit renfermer non-seulement des bisulfures de calcium et de sodium, mais encore une certaine quantité de trisulfure. En effet, en calculant ce rapport on trouve que sur 3 équivalents de S^2Na ou S^2Ca, il y a encore 1 équivalent de soufre en plus dans la solution.

En précipitant cette même liqueur du drainage au moyen des ré-

sidus de chlore de Dieuze, tant bruts que déchlorés, mais encore acides, et enfin par ces mêmes résidus déjà déchlorés et neutralisés par la charrée de soude, M. W. Hofmann a obtenu les résultats suivants :

1 mètre cube de liqueur du drainage à 14° Beaumé a exigé pour sa neutralisation complète 380 litres de résidus de chlore primitifs (solution de chlorures de manganèse et de fer, chlore et acide hydrochlorique libre). Le précipité pesait, lavé et séché, 108 kilogrammes et renfermait 37 kilogrammes de soufre libre (soluble dans le sulfure de carbone).

1 mètre cube de la même liqueur, neutralisé par des résidus de chlore déjà déchlorés, mais encore acides, exigea 460 litres de liqueur acide, et fournit un précipité qui, lavé et séché, pesait 104 kilogrammes et renfermait 38 kilogrammes de soufre libre.

Dans ces deux cas, il y eut un dégagement abondant d'hydrogène sulfuré.

Enfin, 1 mètre cube de liqueur du drainage, traité par les résidus de chlore déchlorés et presque neutralisés, exigea 450 litres de ces résidus et fournit un précipité pesant 120 kilogrammes et renfermant $39^{kil},8$ de soufre libre.

(*La planche qui accompagne le mémoire de M. Kopp sera distribuée avec le fascicule de Janvier* 1866).

Notice sur la nature de la partie soluble du suint et sur l'industrie des potasses qu'on en tire,
par MM. MAUMENÉ et V. ROGELET.

Le suint a été examiné pour la première fois par Vauquelin. Cet illustre chimiste se proposait d'étudier principalement le rôle de cette *graisse* (on croyait à cette époque que le suint était une matière unique et de nature grasse) dans le lavage des laines. Voici le résumé de son travail : Le suint est une sorte de savon mêlé de quelques sels de potasse, et, pour citer Vauquelin lui-même :

« L'huile ou graisse du suint est combinée à la potasse et forme un véritable savon avec excès de carbonate de potasse, puisque les acides produisent de l'effervescence. Le suint renferme en outre un peu de matière animale, de l'acétate de potasse, de la chaux et du chlorure de potassium, un atome.

« Ces matières se retrouvent dans toutes les laines de France ou d'Espagne. »

Ajoutons, pour compléter ce résumé, que Vauquelin, dans le cours

de son mémoire, signale en outre la présence du soufre dans le suint : « Le chlorure de barium donne un précipité *presque* entièrement soluble dans l'eau. » — Il ne précise pas davantage.

Dans ce résumé comme dans son mémoire lui-même, Vauquelin ne donne aucun nombre. L'analyse est seulement qualitative. Pour les quantités, Vauquelin se borne à quelques aperçus très-vagues : Il y a *un peu* de matière animale, *des traces* ou *un atome* de chlorure de potassium, etc., mais pas un chiffre.

Cette lacune était on ne peut plus regrettable. L'absence des nombres a donné la pensée, la conviction même, de leur inutilité à tous ceux qui ont lu le mémoire d'un chimiste si justement célèbre par son habileté d'analyste. Personne ne soupçonnait la présence d'une quantité considérable d'*alcali* dans une matière examinée par Vauquelin quand ce chimiste gardait le silence sur un point si important, et à une époque où l'importance en était bien plus grande encore qu'aujourd'hui. Personne n'aurait imaginé de chercher la potasse (dont les circonstances politiques et industrielles de cette époque rendaient la valeur si grande) dans une source qui se trouve sous notre main et qui se renouvelle sans cesse, dans la conviction que cette source était trop peu productive, puisque Vauquelin n'en signalait nullement la valeur.

Un quart de siècle s'écoula avant que M. Chevreul ne vint ajouter au travail de Vauquelin un élément numérique intéressant. Le travail de Vauquelin remonte à 1803. — Le 15 octobre 1828, M. Chevreul publia l'analyse suivante de la laine de mérinos.

Laine pure (épuisée par l'alcool)			31,23
Suint	soluble dans l'eau		32,74
	insoluble (élaïérine et stéarérine)		8,57
Terre	déposée dans l'eau	26,06	27,46
	adhérente à la laine	1,40	
			100,00

Ces résultats numériques n'ont pas encore attiré l'attention sur la partie soluble dans l'eau, dont le chiffre est pourtant déjà considérable. M. Chevreul n'ayant ajouté aucun détail sur la nature de cette partie soluble, il n'est venu à l'esprit de personne de la considérer comme une source importante de *produits alcalins*, et cela pour plusieurs raisons. M. Chevreul confirmait les résultats de Vauquelin, puisqu'il ne signalait pas de différence essentielle. La partie soluble continuait d'être considérée comme un savon mêlé de sels, et ce mélange paraissait d'autant moins digne d'attention qu'à l'époque de la publication du travail de M. Chevreul on regardait déjà la potasse et la soude comme

inséparables dans presque toutes les sources connues, ce qui semblait ôter à la partie soluble du suint toute importance industrielle.

M. Chevreul publia un deuxième résumé de ses expériences sur le suint le 26 septembre 1857. Ce savant chimiste avait déjà reconnu 29 substances diverses dans le *suint*. En voici la liste :

1° Eau.
2° Ammoniaque.
3° Acide carbonique.
4° Arome des bergeries.
5° Arome *y*.
6° Acide phocénique.
7° Acide volatil *x*.
8° Stéarérine.
9° Elaïérine.
10° Principe immédiat gras cristallisable à la limite des acides.
11° Stéarérate de potasse.
12° Elaïérate de potasse.
13° Phocénate de potasse.
14° Acide volatil *x* uni à la potasse.
15° Acide incolore crist. } unis à la potasse dans le liquide brun.
16° — orangé incrist.
17° — azoto-sulfuré brun
18° Matière acide azoto-sulfurée insoluble dans l'eau.
19° Carbonate de potasse.
20° Sulfate de potasse.
21° Silicate de potasse.
22° Chlorure de potassium.
23° Oxalate de chaux.
24° Phosphate de chaux.
25° Phosphate ammoniaco-magnésien.
26° Sous-carbonate de chaux.
27° Oxyde de fer.
28° Oxyde de manganèse.
29° Oxyde de cuivre.

Ce résumé a une grande importance. Il montre combien certaines sécrétions peuvent être complexes. Il établit un fait qui n'aurait trouvé que des incrédules s'il n'était indiqué par un observateur aussi scrupuleux que M. Chevreul, c'est celui de la présence du cuivre dans une sécrétion cutanée comme celle du suint.

Au point de vue qui nous occupe, cette publication présente la même lacune que celle dont le mémoire de Vauquelin avait déjà le défaut. Elle ne donne aucun nombre. Si je ne me trompe, cette lacune et la complexité des matières signalées par M. Chevreul ne pouvaient qu'éloigner toute idée de chercher dans le *suint* ou dans *sa partie soluble* une source de potasse assez importante pour en faire la base d'une industrie profitable.

Telle a été du moins mon impression, et j'ai, pendant plus de dix ans, traité la question du suint dans le cours municipal de chimie dans une ville où le travail des laines a peut-être le plus d'importance, sans apercevoir le parti qu'on peut tirer de la partie soluble du suint comme source de potasse. Il a fallu, pour m'amener à cette idée, toute l'insistance obligeante de mon ami et collaborateur, M. Rogelet, avec qui j'ai fait de longues études dont voici le résultat principal :

La partie soluble du suint est un mélange de sels dont les acides sont pour la majeure partie de nature organique et dont la base est la

potasse seule, avec une très-petite quantité de chaux et de magnésie. Ce mélange est neutre. Il ne contient pas de carbonate de potasse; mais il ne laisse que ce sel par la calcination, et en quantité suffisante pour servir de base à une fabrication en grand.

Ce résultat que nous exprimons, M. Rogelet et moi, d'une manière générale d'abord, s'accorde en grande partie avec les observations de Vauquelin et de M. Chevreul. Cependant il présente des différences importantes, surtout au point de vue scientifique. Voici ces différences :

1° Le suint est neutre. Vauquelin et M. Chevreul l'ont tous les deux regardé comme alcalin. Tous deux ont attribué l'alcalinité à un excès de carbonate de potasse. Nous croyons le suint parfaitement neutre dans son état normal, et lorsqu'il devient alcalin, nous attribuons l'alcalinité à une production de carbonate d'ammoniaque par suite d'une fermentation putride.

2° La base des sels contenus dans le suint est la potasse seule (avec une très-petite quantité de chaux et de magnésie). La soude en est absente. — Ni Vauquelin ni M. Chevreul n'ont affirmé cette absence, et leur silence a été expliqué par M. Chevreul dans une communication récente (1). « M. Maumené s'est beaucoup trop avancé en parlant de « l'absence des sels de soude; car, bien qu'il n'ait trouvé que des sels de « potasse dans le suint, il est à remarquer que les moutons mangent des « aliments salés et que le sodium doit se rencontrer dans leurs sécré« tions. » On trouvera assez surprenant d'entendre exprimer cette opinion par un chimiste aussi habile que M. Chevreul, alors même qu'il n'indique pas la soude parmi les 29 substances dont il a su constater l'existence avec une prodigieuse dextérité. Mais ce vénérable savant n'a pas reconnu l'existence de la soude, et cette existence restait une hypothèse. — Vauquelin n'avait pas non plus signalé la soude dans le suint; mais outre la difficulté, presque insurmontable de son temps, de bien établir la proportion de soude mêlée en petite quantité à la potasse, rien dans son mémoire n'autorise à admettre qu'il ait porté même une attention particulière et suffisante sur ce point. — Nous affirmons, M. Rogelet et moi, que le suint ne renferme pas de trace sensible de soude lorsqu'il est pur.

3° Le mélange de sels de potasse qui constitue la partie soluble du suint laisse, par la calcination, du carbonate de potasse exempt de

(1) *Bulletin de la Société impériale et centrale d'agricult. de France* (1862), t. VII, p. 371.

soude et mêlé seulement de chlorure de potassium, de sulfate de potasse, de silico-aluminate de potasse, de phosphate de potasse, d'un peu de chaux, de magnésie, d'oxydes de fer et de manganèse. — Nous n'avons pas constaté nous-mêmes l'oxyde de cuivre signalé par M. Chevreul; toutefois, nous ne prétendons pas nier son existence.

Voici les proportions de ces matières :

Le mélange de sels de la partie soluble du suint, que nous désignons pour abréger sous le nom de *suintate brut* (1), peut être amené à un état régulier de dessiccation à 100°. — Peu de matières sont aussi difficiles à bien dessécher; mais au bout de 48 heures les poids de 50 à 60 grammes, au plus, arrivent à la dessiccation exacte.

100 parties de laine ordinaire laissent de 10 à 20 de ce suintate sec. — M. Chevreul a trouvé pour la laine de mérinos un nombre bien supérieur : 32,74. Sans vouloir contester ce chiffre, que nous n'avons pas eu l'occasion de reconnaître sur une laine que nous croyons spéciale, nous pouvons affirmer (après avoir expérimenté sur près de 100 millions de kil. de laine) que les meilleures laines du Soissonnais donnent un maximum de 20 °/₀, dont nous n'avons eu que de très-rares exemples. Le maximum courant est de 17,5 à 18 °/₀. — Les laines les moins riches, celles de Buenos-Ayres, par exemple, présentent seulement 12 et souvent même 10 °/₀. A la vérité, ces laines sont assez souvent lavées par les pluies ou par des ablutions volontaires. Nous croyons que toutes les laines normales se rapprochent beaucoup et sont même à peu près identiques par leur nature, abstraction faite des variations de l'humidité, et surtout des variations de la quantité de terre dont elles sont souillées, variations très-grandes, comme celles d'une simple souillure. Ramenées à cet état normal des bonnes laines du commerce, elles contiennent toutes de 17 à 18 °/₀ de suintate sec.

Une toison, représentant en moyenne 5 kilos, peut fournir au

maximum	$1^{kil},0$	de suintate	sec,
et au minimum	$0^{kil},5$	—	—
la moyenne réelle est très-près de	$0^{kil},8$	—	—

Il y a aujourd'hui en France plus de 50 millions de moutons, et leur nombre ne fera qu'augmenter. Dans un cas de guerre on pourrait les laver tous et obtenir

$$50{,}000{,}000 \times 0^{kil.},8 \times 0{,}48\ KO,CO^2 = 19{,}200{,}000\ kil.$$

ou fabriquer l'*équivalent* de salpêtre = 28,100,000 kil.

(1) On nous a beaucoup reproché ce terme, dont la création était si nécessaire pour la facilité du discours et l'étymologie si simple.

au moyen d'une source qui est tout entière dans nos mains et qui se renouvelle sans cesse; — forcer au lavage des moutons serait une vexation bien pâle à côté de la démolition des caves ou des maisons.

En faisant abstraction complète de la terre, on aurait environ :

Laine pure	46,00
Elaïérine et stéarérine	10,00
Suintate sec	22,00
Humidité	22,00
	100,00

Ce suintate paraît avoir toujours la même composition lorsqu'on le considère dans les laines d'adultes ; du moins il laisse sensiblement le même poids de salin. En moyenne 52 p. % (51,84). 100 parties de ce salin contiennent un peu plus de 6 de chlorure de potassium (6,18) et presque 3 de sulfate (2,83). La composition du salin est :

KO,CO^2	86,78
ClK	6,18
KO,SO^3	2,83
SiO^3,Al^2O^3,PhO^5 / CaO,MgO,KO / Fe^2O^3,MnO,CuO	4,21
	100,00

Remarquons que la quantité de chlorure indiquée par Vauquelin, *des traces*, *un atome*, est, en réalité, une quantité très-notable, et cette circonstance est intéressante. Le sulfate paraît provenir d'un acide conjugué détruit par la calcination; nous avons reconnu, après Vauquelin et après M. Chevreul, que la quantité de BaO,SO^3 formée dans le suintate brut par BaCl est très-faible. Mais après la calcination, le précipité atteint la proportion, indiquée par notre analyse, de 2,83 dans 100 de salin.

Les indications que nous venons de donner sont entièrement nouvelles, les unes parce que nous les avons fait connaître les premiers, les autres parce qu'elles sont en opposition formelle avec les indications de Vauquelin ou de M. Chevreul. Ainsi nous regardons le suint comme neutre, malgré l'autorité si respectable de ces deux illustres chimistes, et nous affirmons l'absence de la soude dans le suint pur, heureux de pouvoir ajouter que, sur ce point, M. Chevreul a reconnu lui-même tout récemment, comme très-probable, l'exactitude de nos assertions.

La connaissance exacte des rapports numériques des diverses matières contenues dans le suint, nous a conduits à une industrie dont

l'importance est grande et pourrait devenir capitale dans certaines circonstances. Nous présentons la création de cette industrie comme une nouveauté, non-seulement parce qu'elle repose sur des faits que nous avons signalés les premiers, mais encore parce qu'elle est pratiquée dans des conditions dont on n'avait pas encore eu d'exemples. Cette industrie apporte d'ailleurs au travail des laines quelques modifications qui sont loin d'être sans importance.

Avant d'indiquer les principaux détails de cette industrie, nous allons d'abord faire connaître le résumé des études à la suite desquelles nous sommes fondés à regarder comme établis les faits nouveaux dont nous venons de parler.

1° Le suint est neutre.

Lorsqu'on prend une laine en suint bien saine et ne contenant que du suint, la liqueur obtenue par le lessivage de cette laine avec de l'eau pure est parfaitement neutre; si le papier de tournesol rouge paraît tourner très-faiblement au bleu par le contact de cette eau, c'est exactement comme il le fait avec un sel de potasse rigoureusement neutre, par exemple le sulfate de potasse. Nous avons fait cette expérience un grand nombre de fois, et nous pouvons affirmer la parfaite neutralité du suintate brut lorsqu'il est pur.

Mais beaucoup de causes peuvent induire en erreur à cet égard, en produisant deux faits d'où résulte la double illusion qui a conduit nos illustres prédécesseurs à admettre la présence du carbonate de potasse.

La première illusion, l'alcalinité très-réelle mais *accidentelle* du liquide, est due à la facile altération du suintate brut qui donne de l'ammoniaque et même du sulfhydrate d'ammoniaque dans des circonstances nombreuses et très-ordinaires. Le dégagement d'ammoniaque est habituel dans les vastes chaudières où nous faisons évaporer les eaux de suint de l'industrie.

La seconde illusion, le dégagement d'acide carbonique, est due *souvent* à la même cause. L'ammoniaque résultant de l'altération du suintate brut est carbonatée. Presque toujours l'acide carbonique, dégagé par un acide, provient de ce carbonate d'ammoniaque. Dans d'autres circonstances, c'est une autre réaction qui donne le dégagement gazeux, et le gaz n'est pas de l'acide carbonique pur. Lorsqu'on verse de l'acide sulfurique concentré dans une solution concentrée de suintate, il se dégage une vive chaleur; il se dégage en même temps du gaz carbonique et du gaz chlorhydrique.

Voici deux faits qui nous paraissent ne laisser aucun doute :

Si l'on précipite une solution récente de suintate brut par une dissolution métallique bien neutre, la liqueur reste neutre. Ajoute-t-on de l'acétate de plomb neutre à la solution de suintate et met-on le précipité en contact avec de l'acide chlorhydrique étendu, ce précipité se dissout ou s'attaque sans aucune effervescence; mais si l'on verse d'avance une très-petite quantité de carbonate alcalin, l'effervescence est nettement sensible.

Enfin, lorsqu'on mêle peu à peu la solution de suintate avec un sel de magnésie, il ne se produit aucun précipité, à moins que l'on n'ait ajouté d'avance une petite quantité de carbonate de soude.

Lorsque le suintate a subi un commencement de putréfaction, le précipité fourni par l'acétate de plomb donne une effervescence avec HCl ou AzO^5. Le gaz est CO^2; il trouble l'eau de chaux et noircit le mercure.

Le suintate, soumis à l'ébullition, dégage une odeur ammoniacale et putride. Le papier rouge redevient immédiatement bleu dans le gaz. Le liquide bouilli ne donne plus de carbonate avec le sel de plomb.

Voici quelques expériences qui montrent en même temps la grande action du suintate brut sur l'eau (notamment sur la vapeur atmosphérique) et la facilité d'altération dont nous avons parlé.

Du suintate brut séché à 100° dans une capsule a été placé sous une cloche à côté d'un verre d'eau. On a pris le poids de temps en temps, et on a trouvé pour 7gr,65 de suintate :

	Capsule et suintate.	Eau absorbée	
		En poids.	En centièmes.
31 mai	91,89	»	»
1 juin	93,07	1,180	»
2 —	94,03	2,140	»
3 —	94,515	2,625	»
4 —	94,970	3,080	»
5 —	95,395	3,505	»
6 —	95,710	3,820	»
7 —	96,000	4,110	»
8 —	96,100	4,210	»
9 —	96,225	4,335	»
10 —	96,346	4,455	»
11 —	96,500	4,610	»
14 —	96,750	4,860	63,696
16 —	96,700	4,810	»
18 —	96,500	4,610	»
21 —	96,705	4,815	»

2° expérience : Laine d'agneau, 1gr,770 :

	Capsule et suintate.	Eau absorbée	
		En poids.	En centièmes.
24 juin	32,751	»	»
25 —	33,272	0,522	29,5
27 —	35,210	2,460	13,9
28 —	35,055	2,305	13,0
4 juillet	34,730	1,980	11,2

Dans la 3e expérience, l'absorption d'humidité a atteint 98,7 p. %.

Dans un grand nombre d'expériences de ce genre, nous avons toujours atteint un maximum égal en moyenne au poids du suintate, — et toujours cette diminution qui représente si évidemment une altération.

2° La démonstration de l'absence de la soude dans le suint a été l'objet de nos efforts les plus persévérants.

Nous avons analysé les salins de suintates préparés avec des laines du troupeau de M. Rogelet, ou d'autres sources dont nous étions certains; nous avons employé un grand nombre de fois tous les moyens d'analyse connus.

1° Analyse du salin converti tout entier en sulfate fondu. Détermination de SO^3 et application des formules :

$$x = \frac{K[S(p - a) - aN]}{S(K - N)}$$

$$y = p - a - x.$$

2° Analyse du salin converti tout entier en chlorure. Détermination du Cl et application de formules analogues aux précédentes.

3° Précipitation par le chlorure de platine avec toutes les précautions connues.

4° Conversion du salin entier, d'abord en sulfate, puis en sulfate double de potasse et de cuivre; méthode indiquée par l'un de nous (1).

5° Conversion du salin en sulfate et évaporations successives alternant avec des refroidissements pour faire déposer la plus grande partie du sulfate de potasse et concentrer le sulfate de soude (présumé) dans la dernière eau-mère, où l'on finirait par l'obtenir en grands prismes. Étude de l'eau-mère, par évaporation spontanée, sur une lame de verre et examen microscopique des cristaux.

(1) *Comptes rendus.*

6° Étude analogue du salin converti en chlorure.

7° Recherche de la soude dans les eaux-mères des opérations précédentes, au moyen de l'antimoniate de otasse de M. Fremy, et en abandonnant les liqueurs quelquefois plus d'une année.

8° Méthode de Fresenius consistant, comme on sait, à dissoudre dans l'acide acétique, ajouter de l'alcool et de l'acide tartrique, filtrer, laver le bitartrate à l'alcool, évaporer la solution alcoolique, calciner le résidu et le transformer en sulfate qui donne des prismes efflorescents, etc., etc., si c'est du sulfate de soude.

9° Emploi du spectromètre.

Aucun de ces moyens ne nous a permis de déceler des quantités *notables* de soude. Le spectromètre seul nous a toujours donné la raie jaune du sodium; mais ce résultat n'étonnera aucune des personnes qui ont employé cet instrument. Malgré tous les soins imaginables, nous n'avons pas pu éviter la raie jaune; il reste donc douteux que le suint soit absolument privé de soude; mais s'il en renferme, ce ne sont que *des traces*, et qui plus est des traces spectrométriques, ce qui est bien près de zéro. Le suintate brut est une excellente matière pour produire le spectre du potassium. Les raies rouges et la raie bleue sont développées avec une netteté que ne surpasse point le chlorate de potasse pur et fondu (lequel donne aussi la raie jaune du sodium presque impossible à éviter).

Nous croyons donc pouvoir admettre comme certaine l'absence de la soude dans le suint pur.

Cette pureté est une des causes du succès de l'industrie que nous avons créée. Malgré le mélange de petites quantités de carbonate de soude aux eaux de suint que nous recevons de tant d'origines diverses (et que nous ne parvenons pas à éviter, malgré toutes nos précautions), nous ne livrons au commerce que des potasses presque pures, parce qu'il est impossible à cette soude *accidentelle* d'atteindre jamais 1 centième.

Voici maintenant quelques détails sur l'industrie elle-même et sur les procédés nouveaux dont nous l'avons composée.

La récolte des eaux de suint ne pouvait se faire (sans des difficultés qui rendaient l'industrie impossible) qu'à une condition : production d'une liqueur filtrée parfaitement claire, dont la richesse puisse être évaluée promptement et sûrement par un simple densimètre. Nous avons réalisé cette condition d'une manière simple, mais en changeant l'ancien système de lavage. Au lieu de laisser laver la laine par agitation dans une grande masse d'eau, méthode qui donne une eau

troublée par une certaine quantité de *graisse* (nous appellerons *suintine*, pour abréger, le mélange d'élalérine et de stéarérine) mise en émulsion par le brassage; la chaleur et le suintate brut agissant à la manière d'un savon, nous faisons *lessiver* la laine tassée dans des tonneaux, de manière à faire servir la laine elle-même comme organe de filtration. Cette idée si simple nous a réussi merveilleusement, même dans les travaux les plus rapides; le filtrage est parfait, et 1,000 kilogr. de laine contenant jusqu'à 300 kilogr. de terre n'en laissent pas passer 1 gramme. Par un lavage systématique, les eaux sont amenées à un degré de concentration qui a pu atteindre la densité 1,250. Elles renferment alors plus du tiers de leur poids de suintate sec. Nous les achetons à un prix fixé d'avance, suivant leur densité, qui dépasse rarement 1,150 dans le travail courant.

Les eaux sont évaporées, à la vapeur dans les grandes usines, à feu nu dans les petites. Amené à la densité de 1,510 à 1,550, le suintate brut, qui bout alors à 125°, est monté par une pompe ou un monte-jus dans les réservoirs établis sur les fours de calcination. On l'entretient naturellement ainsi demi-liquide, et en ouvrant un robinet-soupape on le fait descendre à volonté dans les cornues ou dans les fours. Les cornues ressemblent à celles de la fabrication du gaz; le suintate s'y calcine en donnant des gaz très-riches en acide carbonique (33 p. %) exempts de SH, et accompagnés de H^3Az, d'alcalis carburés et de goudrons qui forment un mélange très-différent de celui de la houille, comme on peut aisément le comprendre en tenant compte de la nature saline du suintate. Nous décrirons ces produits dans un autre mémoire. Nous ferons observer seulement que l'ammoniaque et l'acide carbonique forment, dans les condenseurs, du bicarbonate d'ammoniaque tellement pur que, broyé avec un peu d'éther et lavé avec le même liquide, il s'évapore ensuite tout entier sans résidu. Brut, il éprouve le même effet et ne laisse qu'un peu de goudron.

Les fours permettent une calcination directe au moyen de la chaleur développée par le suintate lui-même; on fait couler une couche de 10 ou 15 centimètres en hauteur; on y met le feu par la flamme d'un petit fourneau latéral, ou même par l'embrasement d'un fagot, et le suintate s'allume bientôt, amène le four à une température suffisamment élevée pour terminer l'opération et faire enflammer plus tard une nouvelle quantité de suintate. L'opération peut se continuer ainsi indéfiniment.

Le salin se présente sous la forme d'une masse noire contenant du carbone, depuis *un quart* du poids du salin (dans les cornues) jusqu'à

un huitième (dans les fours). On conçoit que la quantité de carbone contenue dans ces fours est très-variable, elle peut se réduire à zéro; mais dans les opérations bien conduites, on tire le salin avant la cessation de la flamme, et il renferme alors au minimum la proportion de carbone indiquée.

La matière est mise en tas et continue de brûler lentement. Tout le charbon disparaît, et il reste un salin demi-fondu, poreux, coloré en vert, bleu ou rose, par une dose très-notable de manganate. Dissous dans l'eau, il donne une liqueur d'un vert bleuâtre, intense, et présente tous les caractères du manganate de potasse.

Le salin est ensuite traité par des procédés qui sont peu différents des procédés ordinaires bien connus. Nous ne nous y arrêterons pas.

En terminant, nous signalerons une particularité de notre système de lavage de la laine qui reste encore un peu obscure, mais qui a une assez grande importance industrielle. Les laines en suint très-colorées restent jaunes quand on les lave à la manière ordinaire, même en faisant suivre le trempage froid ou tiède d'un dégraissage au savon à une température de 60°. Lessivées par notre méthode, elles deviennent parfaitement blanches.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur le chlorure stannique hydraté, par M. G. TH. GERLACH (1).

Le chlorure stannique anhydre (*liqueur fumante de Libavius*) est, comme on le sait, un liquide incolore très-lourd; l'auteur a trouvé que sa densité à 15° est égale à 2,234. Il répand à l'air d'épaisses fumées blanches qui irritent vivement les voies respiratoires; il peut être volatilisé sans laisser de résidu. Le chlorure stannique est dissous par l'eau; mais si l'on évapore à siccité et au contact de l'air une pareille solution très-concentrée, une certaine quantité de chlorure stannique se volatilise et se dégage en même temps que les vapeurs d'eau, et

(1) Dingler, *Polytechn. Journal*, t. CLXXVIII, p. 49.

plus la liqueur se concentre plus les vapeurs deviennent acides; il y a donc évidemment décomposition en un sel acide et en un sel basique, et si l'on calcine le résidu d'oxyde d'étain, on ne peut plus, en l'épuisant par l'eau, y constater la présence du chlore.

Lorsqu'on mélange du chlorure stannique anhydre avec de l'eau, le liquide s'échauffe très-fortement; en faisant ce mélange avec précaution, on remarque qu'à un certain moment la solution est plus dense que le chlorure d'étain lui-même, car ce dernier surnage la solution chaude et concentrée. Si le mélange de bichlorure d'étain et d'eau froide est fait rapidement, le dégagement de chaleur est tel que le liquide entre en ébullition et qu'une grande quantité de chlorure se volatilise. La contraction qui se produit dans ces circonstances est plus grande que toutes celles qu'on a encore observées pendant le mélange de deux liquides. L'auteur établit le tableau comparatif suivant dans lequel il indique les densités des solutions de chlorure stannique à différents degrés de concentration, le volume réel des mélanges, ainsi que le volume qu'ils devraient avoir si une certaine portion du liquide ne se volatilisait pas.

Quantités p. 0/0 de chlorure stannique anhydre.	Densité de la solution aqueuse à 15° centigr.	Volume de la solution le volume de l'eau étant = 100.	Volume de la solution calculé hypothétiquement.	Volume réel *après* le mélange le volume *avant* le mélange étant = 100.
0	1.000	100.00	100.00	100.00
10	1.082	92.42	94.48	97.82
20	1.174	85.18	88.95	95.76
30	1.279	78.19	83.43	93.72
40	1.404	71.22	77.90	91.42
50	1.556	64.24	72.38	88.78
60	1.743	57.37	66.86	85.81
70	1.973	50.68	61.33	82.63
80	»	»	55.81	»
90	»	»	50.28	»
100	2.234	44.76	44.76	100.00

La formule du chlorure stannique anhydre est $SnCl^2$; sa composition est donc :

Sn	58,82	ou	45,34
Cl^2	70,92		54,66
	129,74		100,00

Si l'on mélange 1 équivalent de chlorure stannique avec 1 équiva-

lent d'eau, le mélange s'échauffe fortement, 1/3 du chlorure se combine avec l'eau en formant une masse solide plus dense que le chlorure anhydre, les 2/3 restent à l'état anhydre. La formule de l'hydrate insoluble est donc

$$SnCl^2 + 3HO$$

ce qui prouve que, même en présence d'un excès de chlorure, il ne se forme pas de chlorure hydraté de la formule

$$SnCl^2 + HO \quad \text{ou} \quad SnCl^2 + 2HO.$$

Si à 2 équivalents d'eau on ajoute 1 équivalent de chlorure stannique, 1/2 de ce dernier reste encore libre, puisque la quantité d'eau n'est pas suffisante pour hydrater ou pour dissoudre tout le chlorure. Mais si l'on emploie 3 équivalents d'eau, le chlorure stannique se dissout complétement, le mélange s'échauffe souvent jusqu'à l'ébullition et par le refroidissement toute la masse se solidifie. Une solution de 1 équivalent de bichlorure d'étain dans 4 équivalents d'eau peut être refroidie jusque vers 30° sans déposer de cristaux; un peu au-dessous de cette température il se forme des cristaux de la formule

$$SnCl^2 + 4HO,$$

les eaux-mères décantées fournissent le chlorure à 3HO. En augmentant encore la quantité d'eau, l'auteur a obtenu un chlorure hydraté renfermant 5 équivalents d'eau. Remarquons ici que, contrairement à ce qui arrive avec beaucoup d'autres sels, dans une solution de bichlorure d'étain, l'hydrate renfermant le plus d'eau cristallise le premier, de sorte que les eaux-mères sont plus concentrées que les cristaux qui viennent de se former.

Si l'on abandonne une solution de chlorure stannique assez concentrée, les cristaux ne se forment souvent qu'après quelques jours; lorsque la cristallisation commence la température de la liqueur s'élève peu à peu de quelques degrés, et le sel cristallisé occupe un volume plus petit qu'avant sa cristallisation. Ces cristaux, qui sont toujours un peu opaques, ont pour formule

$$SnCl^2 + 5HO$$

et renferment par conséquent

Sn	58,82	ou	33,6
Cl^2	70,92		40,6
5HO	45,00		25,8
	144,74		100,0

Ils sont très-déliquescents, et conservés même dans des flacons hermétiquement fermés, ils fondent, pendant l'été, dans leur eau de cristallisation. L'hydrate à 5 équivalents d'eau est le plus stable de tous ceux que forme le chlorure stannique.

Comme ce sel d'étain est employé en grandes quantités pour la teinture, nous croyons utile de donner ici un tableau des densités des solutions aqueuses de l'hydrate $SnCl^2 + 5HO$, à la température de 15°.

Quantités p. 0/0 de $SnCl^2 + 5HO$.	Densités des solutions.	Quantités p. 0/0 de $SnCl^2 + 5HO$.	Densités des solutions	Quantités p. 0/0 de $SnCl^2 + 5HO$.	Densités des solutions.	Quantités p. 0/0 de $SnCl^2 + 5HO$.	Densités des solutions.
0	1.000	24	1.151	48	1.347	72	1.614
1	1.006	25	1.1581	49	1.357	73	1.627
2	1.012	26	1.165	50	1.3661	74	1.641
3	1.018	27	1.173	51	1.376	75	1.6543
4	1.024	28	1.180	52	1.386	76	1.669
5	1.0298	29	1.187	53	1.396	77	1.683
6	1.036	30	1.1947	54	1.406	78	1.698
7	1.042	31	1.202	55	1.4154	79	1.712
8	1.048	32	1.210	56	1.426	80	1.7271
9	1.053	33	1.218	57	1.437	81	1.743
10	1.0593	34	1.226	58	1.447	82	1.759
11	1.066	35	1.2338	59	1.458	83	1.775
12	1.072	36	1.242	60	1.4684	84	1.791
13	1.078	37	1.250	61	1.480	85	1.8067
14	1.084	38	1.259	62	1.491	86	1.824
15	1.0905	39	1.267	63	1.503	87	1.842
16	1.097	40	1.2755	64	1.514	88	1.859
17	1.104	41	1.284	65	1.5255	89	1.876
18	1.110	42	1.293	66	1.538	90	1.8939
19	1.117	43	1.302	67	1.550	91	1.913
20	1.1236	44	1.310	68	1.563	92	1.932
21	1.130	45	1.3193	69	1.575	93	1.950
22	1.137	46	1.329	70	1.5873	94	1.969
23	1.144	47	1.338	71	1.601	95	1.9881

En exposant une solution peu concentrée de chlorure stannique pendant un certain temps à une très-basse température, il se forme de gros cristaux incolores et transparents ayant beaucoup d'analogie avec les cristaux à 5 atomes d'eau. Leur composition est représentée par la formule

$$SnCl^2 + 8HO;$$

ils ne renferment donc que 29,16 p. $^0/_0$ d'étain; ils sont très-déliquescents. Ce sont probablement ces mêmes cristaux que M. Lewy a déjà signalés et qui perdent 3 atomes d'eau lorsqu'on les dessèche au-dessus de l'acide sulfurique.

A l'égard de presque tous les oxydes métalliques, le chlorure stannique agit comme un acide; ainsi 1 équivalent de ce chlorure dissout exactement 1 équivalent d'oxyde d'étain hydraté. Il se forme, dans ce cas, un oxychlorure d'étain soluble. Tous les oxydes métalliques solubles dans l'acide chlorhydrique se dissolvent aussi dans le chlorure stanneux; l'étain métallique n'est pas attaqué par le chlorure stannique anhydre si ce dernier ne renferme pas de chlore libre, tandis qu'une solution aqueuse de chlorure stannique dissout le métal en passant à l'état de chlorure stanneux.

On sait que le chlorure stannique forme des sels doubles avec les chlorures alcalins et terreux.

La quantité d'étain que contient une solution de chlorure stannique peut être déterminée très-facilement par la méthode alcalimétrique, au moyen d'une solution titrée de carbonate de soude; tant que le chlorure d'étain se trouve en excès, on n'a pas à craindre que le précipité soit alcalin et on ne risque pas d'arriver à un résultat inexact. 1 équivalent de chlorure stannique exige exactement 2 équivalents de carbonate de soude pour être neutralisé : il se précipite de l'oxyde d'étain, tandis qu'il se dégage de l'acide carbonique.

En réduisant une solution stannique par le zinc, on peut tout aussi tacilement déterminer la quantité d'étain qu'elle renferme. Cependant il est à remarquer que dans une solution concentrée de chlorure stannique, le zinc métallique ne produit qu'un précipité gélatineux d'hydrate d'oxyde d'étain; mais dans une solution assez étendue et additionnée d'une quantité suffisante d'acide libre, tout l'étain se précipite sous la forme de brillantes aiguilles métalliques.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur la monobromonaphtaline, par M. A. WAHLFORSS (1).

Laurent n'était pas parvenu à obtenir ce composé à l'état de pureté par l'action directe du brome sur la naphtaline. On l'obtient facilement en mettant la naphtaline sous l'eau, et en ajoutant lentement un peu plus que la quantité théorique de brome. Si l'on soumet le produit brut à la distillation avec beaucoup d'eau, celle-ci n'entraîne que la naphtaline; on se débarrasse ensuite facilement de la dibromonaphtaline par plusieurs distillations.

La monobromo-naphtaline constitue un liquide incolore, bouillant sans décomposition à 277°. Densité = 1,503 à 12°. Elle se colore sous l'influence de la lumière.

Traitée par l'acide azotique, elle donne une combinaison nitrée cristallisable. Le sodium attaque énergiquement à chaud la monobromonaphtaline; à froid, il n'y a pas d'action.

CHIMIE APPLIQUÉE.

Sur le noir des alcaloïdes, par M. Camille KŒCHLIN (2).

M. Camille Kœchlin a publié sur le noir d'aniline un article à la fois théorique et pratique du plus haut intérêt, dont nous extrayons les données suivantes. Le noir d'aniline (préparé par un sel d'aniline avec l'intervention de sulfure de cuivre, de chlorate de potasse et de sel ammoniaque, procédé de M. Ch. Lauth) présente des particularités très-remarquables. Une des plus intéressantes, c'est la manière dont il se comporte avec le chlorure de chaux. En plongeant un tissu coloré par du noir d'aniline dans une solution d'hypochlorite de chaux de 8° B., étendue au centième, le noir se dégrade, prend d'abord un reflet rougeâtre, puis passe au grenat; cette première modification s'opère progressivement pour ne s'arrêter qu'à cette teinte rousse que

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. I, p. 3.
(2) *Moniteur scientifique*, t. VII, 1865, liv. 209, p. 767.

les chimistes appellent pelure d'oignon; à partir de ce moment, ce résidu de coloration devient plus résistant que la fibre textile.

Si la décoloration est arrêtée à mi-chemin, au degré grenat rouge, et que le tissu soit soustrait au milieu détériorant, on constate bientôt que la couleur avariée ne tarde pas à revenir graduellement; elle gagne de jour en jour, et au bout d'un laps de temps d'autant plus long que le noir aura été plus attaqué, il se trouve reconstitué, même avec son intensité primitive, si la désorganisation n'avait pas été poussée trop loin. C'est pour cette raison que, dans les opérations de chlorurage sec ayant pour but de réduire, sans altérer le dessin, les traces de noir échappées à la râcle et qui souillent le blanc, il faut pousser la décomposition du noir jusqu'à ne plus laisser qu'une lueur rousse; celle-ci en effet ne reprend plus couleur.

La régénération d'un noir dégradé jusqu'au grenat roux peut être hâtée par l'action d'un acide; une immersion en acide acétique peut la rendre instantanée; ce n'est pas un simple virage, car les alcalis ne peuvent ramener la coloration qui précédait l'effet de l'acide. Le noir décoloré se reconstitue également par un passage en savon bouillant. Le ton rougeâtre qui signale la réaction du chlore est dû à la formation d'une matière colorante rougeâtre, soluble dans l'alcool, mais qui n'est point de la rosaniline.

L'action des hypochlorites est assez capricieuse; c'est ainsi qu'un chlorure de chaux étendu au vingtième peut réagir plus rapidement qu'un chlorure plus concentré et même pur (8° B.).

Le noir d'aniline perd encore momentanément sa couleur lorsqu'il est en contact avec des sulfites, des hyposulfites, des sulfures, avec quelques sels métalliques réducteurs ou avec leurs métaux à l'état impalpable (procédé Durand). La dégradation dans ces divers cas ne présente pas la modification rougeâtre qui caractérise celle des hypochlorites; mais le noir reparaît aussi à la longue, une fois soustrait à ces agents. Ceux-ci, s'ils précèdent le noir sur les tissus, s'opposeront à son développement. Les réserves se basent sur cette propriété; ajoutons toutefois que les composés basiques et les alcalis purs agissent également comme réserves, quoique le noir une fois formé y soit inaltérable.

Le noir d'aniline verdit par l'action prolongée de la lumière, sous l'influence des acides et du vaporisage. Des lavages basiques ou oxydants restaurent la nuance.

M. Camille Kœchlin explique la formation du noir d'aniline de la

manière suivante : si dans une dissolution de chlorure cuivrique on ajoute du cuivre métallique, celui-ci se dissout, du chlorure cuivreux prend naissance et se dépose.

Mais ce dernier peut rester en solution à la faveur du sel ammoniac en présence; il peut donc se réoxyder au contact de l'air en régénérant du chlorure cuivrique et en donnant en même temps naissance à de l'oxyde cuivrique. De nouvelles additions de cuivre métallique ramèneraient de rechef la réduction et cette succession de réactions se prolongeraient pendant toute la durée du métal, du dissolvant et du contact de l'air.

Le chlorure cuivrique peut être remplacé par tout autre sel de cuivre, à la condition qu'il y ait en présence du sel ammoniac, qui commencera toujours par former par double décomposition du chlorure cuivrique. Cela posé, si au lieu de cuivre on introduit dans la composition un radical colorant susceptible d'oxydation ou de déshydrogénation, tel que le cachou, la brésiline, l'hématine, l'aniline ou tout autre alcaloïde en dissolution, on présentera ainsi une source d'hydrogène, qui tout aussi bien que le métal ira enlever un des équivalents de chlore au chlorure cuivrique et donnera lieu à une première formation de chlorure cuivreux et d'acide hydrochlorique. Ce dernier se répandra dans le local de suspension des pièces.

La cession de l'hydrogène peut être directe ou provenir de la décomposition de l'eau; il y aurait dans ce dernier cas oxydation du radical colorant. Pour l'aniline, l'action directe déshydrogénante paraît la plus admissible ; à la pratique appartient de régler la dose des sels d'après l'intensité acquise de la couleur et la durée accordée à son développement.

Le rôle important et essentiel est donc celui du sel ammoniac, qui, fonctionnant à la manière de l'acide hydrochlorique, maintient le chlorure cuivreux en dissolution et détermine la continuité d'action, d'après la règle *corpora non agunt nisi soluta.*

Sans sel ammoniac, il faudrait non-seulement renforcer considérablement la dose des sels de cuivre, mais encore, à moins d'une concentration impossible, requérir le secours de la vapeur.

La réaction n'aurait pour durée que celle de cet auxiliaire, et aurait pour inconvénient secondaire une modification de nuance attribuable aux excès de cuivre, fonctionnant alors comme mordant, autant que par leur propre teinte.

Cependant dans la pratique quelques compositions facilement oxydables et destinées à être fixées par vaporisage, telles que certaines

nuances au fernambouc et au bois de campêche, peuvent se passer de la présence de sel ammoniac. Cette recette d'oxydation, sel ammoniac et sel de cuivre, a reçu sa première application il y a déjà plus de 30 ans, pour les couleurs cachou. Mais tandis que des couleurs cachou et des rouges ou grenat au fernambouc et au campêche peuvent, dans certains cas, être vaporisés sans aérage préalable, le noir d'aniline au contraire ne peut se passer d'aérage, non-seulement pour permettre la perte préalable de ses acides qui rongeraient le tissu, mais encore parce qu'un vaporisage, suivant directement l'impression, ne laisserait prendre au noir aucun développement, la vapeur d'eau intervenant alors essentiellement comme base.

Le noir d'aniline, en tant qu'élément unique de composition, n'a pu encore être obtenu sur laine ou sur couche albuminée: la nuance est toujours brune. Dans les compositions pour noir d'aniline, il ne faut pas perdre de vue que l'acidité entrave la réaction des sels de cuivre, tandis qu'elle favorise celle du chlorate de potasse; c'est à la pratique à concilier ces conditions antagonistes et à trouver des proportions convenables.

La composition aujourd'hui généralement adoptée consiste en sel d'aniline, sel ammoniac, chlorate de potasse et sulfure de cuivre dans des proportions qui pivotent autour des suivantes :

L'aniline, supposée former le dixième du volume de la couleur, peut être ajoutée facultativement à l'état de sel ou en nature, soit avant, soit après l'acide; le tout est d'éviter les élévations de température en présence d'oxydants.

Le chlorate de potasse est à peu près à l'état de saturation; en poids cela revient à la moitié de l'aniline.

Le sel ammoniac est égal en poids au chlorate.

Le sulfure de cuivre est en pâte et représente 4 à 5 p. % du volume total.

Ce sulfure peut se préparer dans les fabriques d'indiennes en dissolvant 2 parties de fleur de soufre dans 11 parties de soude caustique liquide à 38°; en agitant fréquemment, la solution est complète au bout de 24 heures. On la verse dans 250 parties d'eau chauffée à 80° centigr. et contenant 10 parties de sulfate de cuivre. Le sulfure de cuivre, qui se tasse avec facilité, est lavé par décantation, recueilli et mis à égoutter sur des filtres jusqu'à ce que son volume représente en litres les kilogrammes de sulfate de cuivre.

Pour des noirs unis, qui s'obtiennent par immersion, le sulfure

peut être remplacé par le chlorure. On imbibera, par exemple, le coton ou la soie dans la solution suivante :

Eau	20 à 30
Chlorate de potasse	1
Sel ammoniac	1
Chlorure cuivrique	1
Aniline	2
Acide chlorhydrique	2

On étendra dans des étuves à basse température et on lavera 24 heures après.

L'espèce de sel d'aniline n'est pas indifférente ; on n'a le choix qu'entre le chlorure et le nitrate. Tout autre sel ne donne du noir qu'à la condition de trouver dans le sein de la couleur les éléments pour se transformer, pendant l'aérage ou par effet de température, en chlorure ou en nitrate.

La présence du sel ammoniac rend cet échange facultatif et plus pratique souvent que l'usage direct du chlorure ou du nitrate d'aniline, en ce que la présence de ces sels détériorant la fibre textile sera différée, soustraite aux températures de la dessiccation et n'apparaîtra que lors de l'aérage pendant lequel les vapeurs acides se diffusent graduellement. Ni l'acétate, ni le citrate d'aniline ne donnent du noir ; le noir cesse même de se former dès qu'il se trouve pénétré, superposé, ou en contact trop rapproché d'un acétate, d'une couleur basique ou même d'aniline.

Plus les sels d'aniline sont acides, plus la formation du noir sera prompte, complète et intense ; mais des couleurs trop acides étant aptes à brûler les étoffes, il convient de n'ajouter que la moitié de l'acide nécessaire pour saturer l'aniline ; une couleur noire bien faite doit se travailler sans nuire aux râcles et sans attaquer les rouleaux.

Il y a cependant des applications où l'acidité décide de la réussite, de la netteté des réserves entre autres que le noir recouvrirait ; il faut alors prendre dans la fabrication des précautions toutes particulières.

D'autres applications sont fondées sur un effet inverse, sur une basicité telle, qu'au lieu de se développer en noir, la couleur s'arrête à des tons bruns ou olive. On obtient un olive solide avec la composition suivante, due à M. Sacc :

Eau	300
Farine	36
Chlorate de potasse	15
Acétate de cuivre	15
Acide azotique	10
Aniline	20

M. Lucas propose une couleur du même genre, en étendant sa composition pour noir d'aniline avec du pyrolignite de fer.

Une couleur ou composition pour noir d'aniline se conserve d'autant moins longtemps qu'elle est plus acide et que la température du mélange est plus élevée.

Quant aux épaississants, les meilleurs sont ceux qui fournissent la plus belle impression avec le moins de substance en poids. Avec la gomme, toutes choses égales d'ailleurs, il faut plus d'acidité, surtout dans les recettes au sulfure de cuivre, qu'avec l'amidon grillé ou le léïocome; les couleurs à l'amidon et à la gomme adragante exigent le moins d'acide.

Le noir d'aniline est une couleur qui demande la plus grande surveillance, surtout à l'aérage, c'est-à-dire tant qu'elle renferme encore des éléments non décomposés et surtout de l'aniline libre. Si les vapeurs d'aniline s'accumulent dans un local, elles peuvent occasionner les plus graves accidents, en se condensant sous forme d'auréole cernant les dessins, les gonflant d'une pénombre qui simule un effet de coulage. Les accidents d'auréoles sont d'autant plus sensibles que le tissu est plus léger; aussi est-il prudent de considérer la couche de couleur noir d'aniline sur tissu plutôt comme irradiante que comme inerte, et activer le développement du noir tant par la nature de sa composition que par des opérations qui ne soient point traînardes.

Si quelque entrave accidentelle devait retarder le lavage des pièces ou qu'on voulût arrêter les progrès du noir, il serait utile de soumettre les pièces à une atmosphère un peu ammoniacale.

L'aniline peut porter ses ravages au delà des limites du dessin : des pièces fortement chargées de noir peuvent empoisonner d'aniline des ateliers entiers, en y diffusant de véritables germes de noir en quantité suffisante pour que partout où l'alcaloïde rencontre dans d'autres couleurs des éléments simultanés de saturation et d'oxydation, il y provoque une teinte noirâtre.

Combien de fois n'a-t-on pas vu des couleurs cachou, de l'orange de chrome irrémédiablement ternis, noircis par la proximité de quelque émanation anilique. Le noir occasionne encore des détériorations d'une nature différente, non plus en incorporant sa nuance à d'autres couleurs, mais en faisant subir à ces dernières une altération due à l'alcalinité et à la faculté de saturation des acides que présente l'aniline. Elle décompose les dissolutions de sesquioxydes servant généralement de mordants, avant que ces derniers aient pu se fixer sur la fibre.

L'aniline peut facilement dégrader les mordants acétatés, avec cette coïncidence singulière que cet accident entraîne la perte du noir. Au lieu de noir, on n'aura plus que du gris.

Quant aux mordants, quelque concentrés qu'ils aient été, rouges ou grenats, ils accuseront avec inégalité une chute de plus de moitié.

Beaucoup de noir circonscrivant un acétate, plongera comme instantanément cet acétate dans un milieu alcalin. Beaucoup d'acétate circonscrivant du noir, deviendra à son tour pernicieux, tant par l'abondance d'évaporation aqueuse, qui tend à remplacer l'aniline, que par l'abondance d'évaporation acétique. Ces sortes de désastres se remarquent surtout pour des impressions couvertes, même sans qu'il y ait superposition ou même contiguïté ; par exemple, un fond bordé de noir ou *vice versa*.

Ces effets seront d'autant plus imminents que le noir sera peu acide ou à excès d'aniline. On ne parvient à obvier à ces inconvénients qu'en échangeant l'acide acétique des mordants contre un acide plus énergique, conséquence qui implique un mode de fixation par précipitation.

L'impression de couleurs chargées d'aniline ou les vapeurs d'aniline seules peuvent montrer une autre nature de rapplicages ou de coloration.

Elle se dénote en rouge, colorant parfois les tissus, comme s'ils sortaient d'une teinture de fuchsine, laissant d'autres pièces intactes ou moins atteintes ; d'autres fois, ne faisant que border d'auréoles rouges les dessins noirs en indiquant même à distance leur silhouette sur un blanc voisin.

L'acide pyroligneux est, de tous les acides, celui qui favorise le plus cet accident.

Il est probable que ce rouge n'est autre que celui qui s'obtient par mélange d'un sel d'aniline avec l'acide pyroligneux ou avec des goudrons de bois, et qui a été signalé par M. Horace Kœchlin (1). Cette coloration rouge est heureusement des plus fugaces et s'en va dans les opérations de nettoyage, tandis qu'il n'en serait pas de même des colorations occasionnées par les vapeurs d'aniline pure qui ternissent le coton et exigent des opérations réparatrices. L'aniline exerce sur la matière colorante de la cochenille une dénaturation profonde. Elle la brunit, comme elle le fait sur le bois de sapin.

Un noir, quel qu'il soit, vapeur, application, teinture, donne du

(1) *Répertoire de Chimie appliquée*. 1858-1859, p. 404.

gris par dégradation. Il n'en est point de même du noir d'aniline. La couleur de noir, étendue avec un épaississant simple, de manière à doubler et à tripler de volume, cesse d'être une couleur, à moins toutefois de maintenir intact, dans la dilution, l'un des éléments du noir; cet élément invariable sera l'acidité du sel d'aniline.

La couleur-mère représentant, par exemple, l'acide hydrochlorique au dixième ou au vingtième, on n'a qu'à maintenir cette proportion d'acide dans l'épaississant qui servira à la coupe, pour obtenir toutes les dégradations du noir au gris. Si l'épaississant était l'amidon ou la gomme adragante, la proportion d'acide pourrait être réduite de moitié, et s'il était de la nature des épaississants réducteurs, tels que les dérivés des fécules, il faudrait encore ajouter le centième de son poids de chlorate de potasse.

Si à un noir ainsi étendu d'un épaississant acide on ajoute un sel neutre et en apparence tout à fait inerte et inoffensif, la réaction sera immédiatement paralysée, et il ne se forme plus trace de gris. C'est que ces sels neutres se combinent à l'acide libre, donnant naissance à des bisulfates qui n'agissent plus comme le ferait l'acide libre; en effet, en doublant et quadruplant l'acide, on combat cette absorption et on rétablit la faculté primitive de coloration.

On trouve de même que l'acide borique peut annihiler l'acide tartrique libre à cause de la formation du tartrate d'acide borique, moins acide que l'acide tartrique seul.

Les gris et noirs d'aniline à la fin de l'aérage sont encore verdâtres; ce n'est qu'au lavage, qui enlève les sels acides, qu'ils acquièrent avec la neutralité la pureté et l'intensité définitives.

En effet, le noir d'aniline est verdâtre à l'état acide et bleuâtre lorsqu'il est neutre ou alcalin. Le chromate de potasse lui communique un reflet violacé, et si son action précède le lavage, elle peut contribuer à un surcroît d'intensité autant comme fin d'oxydation que par un effet de coagulation sur l'épaississant.

Le noir d'aniline, à la condition de parer aux réactions diverses auxquelles on l'a vu sensible, peut entrer comme élément plus solide que le campêche ou que le fer dans les couleurs mixtes de cachous, de jaunes, de mordants même, et se prêter ainsi à la composition d'une foule de nuances et d'effets de conversion.

Avec les cachous au cuivre, deux cas peuvent se présenter et tolérer ou non l'assimilation du noir. Si les cachous sont neutres, que le sel cuivrique soit l'acétate, l'acide de l'acide acétique, ou qu'il renferme un acétate alcalin, il n'en continuerait pas moins à pouvoir se déve-

lopper, mais le noir ne le pourrait pas. En chargeant le cachou d'un acétate, on peut même lui faire jouer, par rapport au noir, le rôle de réserve.

Si, au contraire, les cachous présentaient le degré d'acidité voulu, signalé à la coupe des noirs, ces derniers y deviendraient miscibles et produiraient des nuances olivâtres ou rougeâtres, suivant le plus ou moins d'acidité et d'aniline.

On ne connaît pas de dissolvant du noir d'aniline; il se rapproche par sa nature du bitume ou plutôt du goudron, qui, au désespoir du fabricant, se forme en si grande abondance lors de la préparation du violet d'aniline par les hypochlorites ou par le chromate.

Pour l'étude, on peut préparer le noir d'aniline de toutes pièces. On prend :

Aniline	100
Acide chlorhydrique	100
Ferricyanure de potassium	50
Chlorate de potasse	50
Eau	4000

On porte ce mélange à l'ébullition au bout de 2 à 3 jours de macération seulement; on filtre pour laver le résidu, on épuise par l'alcool, on traite par un acide et on achève par un lavage légèrement ammoniacal pour amener à la nuance.

Les anilines du commerce, dites pour rouge (anilines toluidinées), sont celles qui fournissent le noir le plus intense.

Ce noir s'obtient d'ailleurs aussi avec la naphtylamine.

FIN DU TOME QUATRIÈME (NOUVELLE SÉRIE).

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS

(TOME QUATRIÈME, NOUVELLE SÉRIE)

FIN DE LA TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS.

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

(TOME QUATRIÈME, NOUVELLE SÉRIE)

A

O

P

Q

R

S

7177

FIN DE LA TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES.

